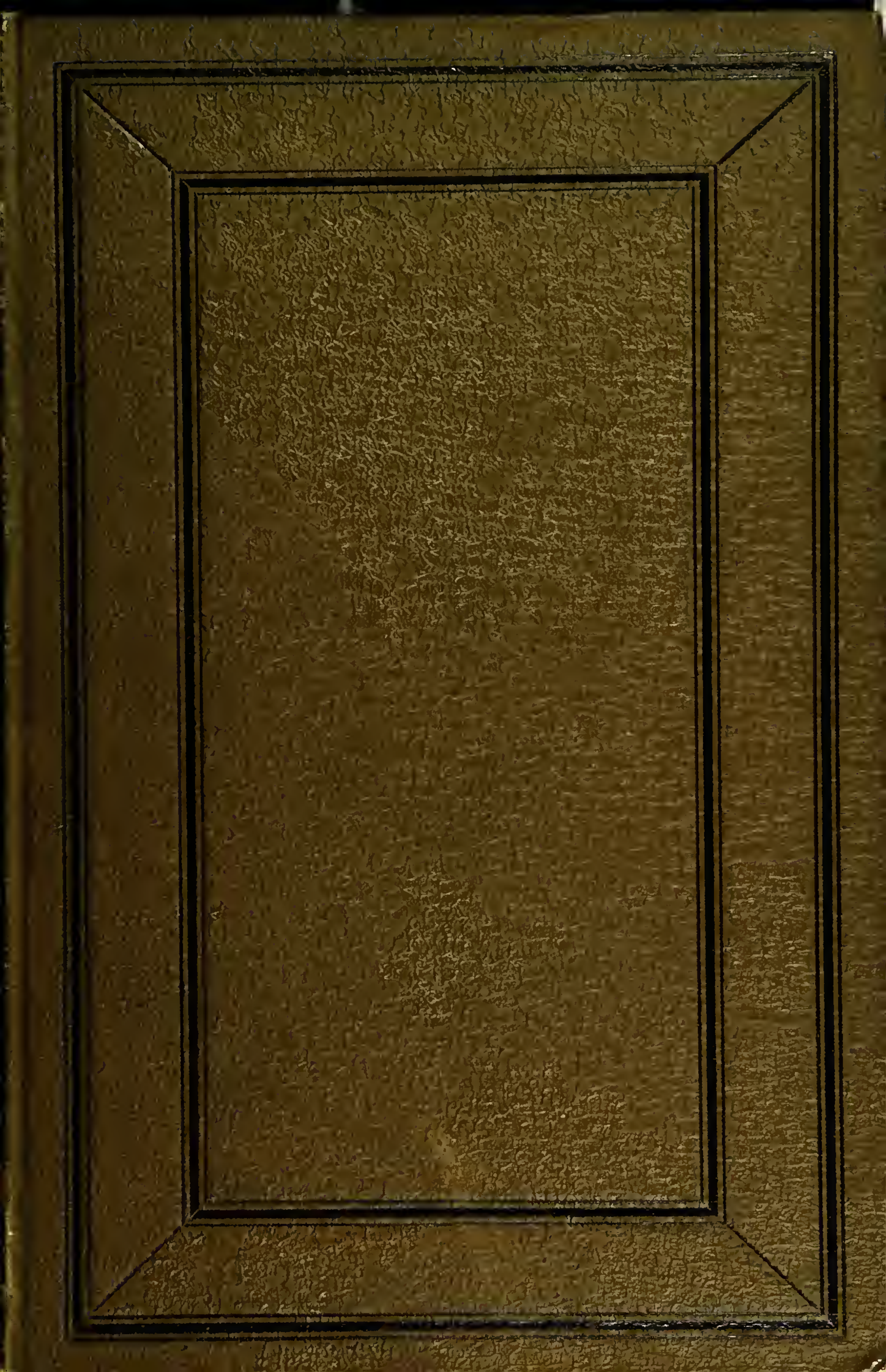




FR. JUL. OTTO'S

ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

FR. JUL. OTTO'S

ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE

UND ZUR

ERKENNUNG DER BLUTFLECKEN

BEI

GERICHTLICH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

SECHSTE AUFLAGE,

NEU BEARBEITET

VON

DR. ROBERT OTTO,

Medicinalrath und Professor der allgemeinen und pharmaceutischen Chemie an der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

FÜR CHEMIKER, APOTHEKER, MEDICINALBEAMTE UND JURISTEN, LEITFADEN IN LABORATORIEN UND BEI VORTRÄGEN.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND EINER FARBIGEN TAFEL, BLUTKÖRPERCHEN DARSTELLEND.

ZWEITER ABDRUCK.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1892.

DEN MANEN

FRANCESCO SELMI'S

DES

VERDIENSTVOLLEN FORSCHERS AUF DEM
GEBIETE DER PTOMAINE

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.



VORWORT.

Wiederholt ist von mehreren Apothekern, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen der Anleitung zur Ausmittelung des Arsens, in meinem Lehrbuche der Chemie, mit Nutzen gefolgt sind, der Wunsch ausgesprochen worden, ihnen auch eine ähnliche Anleitung zur Ausmittelung anderer Gifte in die Hände zu geben. Bei Gelegenheit der Bearbeitung des Kapitels über die Ausmittelung des Arsens für die neueste Auflage des Lehrbuchs der Chemie entschloss ich mich diesem Wunsche zu willfahren, und es entstand so die vorliegende Anleitung zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen, in welcher das über die Ausmittelung des Arsens Gesagte ein besonderer Abdruck aus dem Lehrbuche ist.

Was ich in der Anleitung mitgetheilt habe, ist in meinem Laboratorium erprobt, ist nach eigener Erfahrung, nach eigener Anschauung niedergeschrieben; man wird sich also darauf verlassen können. Bei den Untersuchungen über die Ausmittelung der organischen Gifte bin ich mit grossem Eifer durch Herrn v. Pöllnitz unterstützt worden, was ich hiermit dankend anerkenne.

Wenn auch die Anleitung zunächst für Solche bestimmt ist, die gewohnt sind nach einer speciellen Vorschrift zu arbeiten, sie wird, wie ich meine, auch denen nicht unwillkommen sein, welche lieber selbständig auftreten, und welche vielleicht etwas Besseres an die Stelle von dem setzen können, was ich gesagt habe; sie wird

diesen immer ein erwünschtes Pro memoria sein. Ferner glaube ich, dass man sich der Anleitung in Laboratorien, bei Versuchen über Ausmittelung der Gifte, mit Nutzen bedienen kann, und endlich dürfte die Kenntniss ihres Inhalts auch Aerzten, welche Physici sind, so wie Staatsanwälten, Vertheidigern und Richtern recht nothwendig sein.

Ich bitte dringend, zu erwägen, dass die Anleitung eben nur ein chemischer Leitfaden sein soll, und dass man sie als solchen beurtheile.

Braunschweig, im Januar 1856.

Otto.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Wenige Monate nach dem Erscheinen des Werkchens musste die vorliegende zweite Auflage veranstaltet werden; sie kommt, nach dem Gange des Buchhandels, erst jetzt zur allgemeinen Versendung, da sie anfänglich nur die erste Auflage unterstützte. Diese zweite Auflage ist daher natürlich ein unveränderter Abdruck der ersten, aber sie hat einen Nachtrag erhalten, welcher, neben einigen Ergänzungen, mehrere interessante Erfahrungen mittheilt, die in der jüngsten Zeit theils in meinem Laboratorium gemacht sind, theils mir gütigst mitgetheilt wurden. Die Besitzer der ersten Auflage können diesen Nachtrag von den betreffenden Buchhandlungen auf Anfordern gratis bekommen und so wird durch denselben diese Auflage dann völlig gleich der zweiten.

Es sind zwei Uebertragungen des kleinen Werkes erschienen, eine holländische, vom Apotheker van Tricht in Arnheim, und eine englische, für Amerika und England, vom Professor Elderhorst in Troy. Beide Uebertragungen zeugen von der vollkommensten Sprachkenntniss und Sachkenntniss ihrer Verfasser. Die holländi-

sche giebt nur das Original wieder, die englische giebt ausserdem Zusätze, welche, auf meinen Wunsch, in Klammern eingeschlossen worden sind. Ich bitte, dass man nicht aus diesen Zusätzen einen Vorwurf für mein Werk ableite, nämlich den Vorwurf der Unvollständigkeit. Absichtlich habe ich nur diejenigen Gifte berücksichtigt, welche mit Sicherheit durch die Chemie erkannt werden können, und absichtlich habe ich nur die Reactionen mitgetheilt, welche wirklich charakteristisch und für gerichtliche Untersuchungen brauchbar sind. Man findet in meinem Buche nichts von Hyoscyamin, Atropin, Aconitin, weil sichere Erkennungsmittel dieser Alkaloide noch fehlen, und man findet nicht angegeben, wie sich Nicotin und Coniin verhalten, wenn ein Strom Chlorgas durch dieselben geleitet wird, weil dieser Versuch bei einer gerichtlichen Untersuchung, wegen Mangel an hinreichendem Material, nicht angestellt werden kann. Ist ein grösserer Vorrath von unverbrauchtem Gifte gefunden worden, so bedarf man meiner Anleitung nicht, um die Natur desselben zu ermitteln; jedes Lehrbuch der Chemie reicht dann aus.

Ich habe bei der Ausmittelung der Alkaloide bestimmt gesagt, dass Abscheidung derselben in möglichst reinem Zustande erforderlich sei, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe die Erkennungsmittel trügerisch mache, und der zur Ausmittelung vorgezeichnete Weg führt eben zu möglichst reinen Alkaloiden. Es ist daher wohl völlig gerechtfertigt, wenn ich bei der Prüfung auf Morphin durch Eisenchlorid anzuführen unterlassen habe, dass bei dem Vorhandensein von Meconsäure, anstatt der blauen eine rothe Färbung sich einstellt, und wenn ich nicht gesagt habe, dass, wie das Morphin, so auch Proteinkörper aus der Jodsäure Jod abscheiden. Weder Meconsäure noch Proteinkörper können in der zu prüfenden Substanz vorkommen, wenn man so operirt, wie es vorgeschrieben ist, und man wird mit mir einverstanden sein, dass die bekannte Reaction auf Strychnin nicht im Mindesten an Werth verliert, weil Weinsäure das Eintreten derselben hindert.

Braunschweig, im September 1857.

Otto.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das kleine Buch hat eine ganze Reihe von Jahren im Buchhandel gefehlt; ich hielt eine neue Ausgabe desselben nicht für erforderlich, weil nach dem Erscheinen der ersten Ausgaben alle Anleitungen zur qualitativen Analyse auch die gerichtlich-chemischen Untersuchungen in ihr Bereich gezogen haben. Es ist aber fortwährend verlangt worden und hohe Autoritäten drängten mich zu einer neuen Ausgabe desselben. Nachdem ich diese geschrieben, sehe ich selbst ein, dass sie nicht überflüssig ist.

Der Titel nennt die neue Ausgabe eine umgearbeitete und vermehrte; dass sie eine solche ist, wird die Vergleichung mit den früheren Ausgaben auf den ersten Blick zeigen. Abgesehen davon, dass Allgemeines dem Speciellen vorausgeschickt wurde, ist der Stoff in dem speciellen Theile ganz anders geordnet worden. Ich habe den Fall vorausgesetzt, wo kein Fingerzeig auf die Natur des vorhandenen Giftes hinweist. In meinen Vorträgen über gerichtliche Chemie hat sich diese Anordnung des Stoffs vollkommen bewährt. Dass man dabei den Gedanken nicht aufkommen lassen solle, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen seien Scheidungen verschiedener Gifte von einander die Regel, wurde im Texte oft genug hervorgehoben. Vermehrt ist die neue Ausgabe auch durch die Aufnahme einer grösseren Anzahl von Giften und durch Mittheilung neuer, zum Theil sehr wichtiger Reactionen.

Wie bei den vorigen Ausgaben habe ich festgehalten, nur das zu geben, was von mir erprobt worden ist, was sich mir als wirklich brauchbar für den Zweck gezeigt hat. Ich verwahre mich hiermit gegen die Anklage, es sei Dies oder Jenes, was über die Ausmittelung von Giften vorgebracht ist, mir unbekannt geblieben. Für alles das, was man vielleicht in dem Werkchen vermisst, kann ich den Grund sagen, weshalb ich es nicht aufgenommen. Selbst Helwig's Sublimationsverfahren erwähne ich nur hier; denn abgesehen davon, dass man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die Alkaloide wohl niemals so rein erhält, wie es für die Sublimation nothwendig ist, es hat mich das Verfahren auch bei einem reinen Alkaloide in Stich gelassen, wo ich es, wegen Mangels an anderen empfindlichen Reactionen, empfehlen wollte, nämlich bei dem Aconitin. Wir konnten in meinem Laboratorium das körnige Sublimat durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit nicht in Krystalle verwandeln. Eine Operation, die weder mir, noch meinem sehr geübten Assistenten, noch Praktikanten gelang, glaubte ich nicht aufnehmen zu dürfen.

Mehr noch als in den früheren Ausgaben habe ich mich in der vorliegenden Ausgabe gehütet, Denen, welche nach dem Buche arbeiten, die Wahl unter verschiedenen Methoden zu überlassen. Wer es besser weiss, als ich, bedarf des Buches nicht, wer es nicht besser weiss, den bringt die Wahl in Verlegenheit. Veraltetes, wenn auch in früheren Zeiten sehr Brauchbares, ist beseitigt, oder in Anmerkungen verwiesen. Dass ich noch soviel Worte über die Unterscheidung von Arsenflecken und Antimonflecken gemacht, kann ich danach kaum entschuldigen.

Was die Mitwirkung meines Sohnes bei der Bearbeitung der neuen Ausgabe betrifft, so bestand diese darin, dass derselbe mit grossem Fleisse das Material zusammengestellt hat, und dass er die Erfahrungen mitgetheilt hat, die von ihm im Laboratorio und bei seinen Vorträgen über gerichtliche Chemie gemacht worden sind. Die Sichtung des Materials ist mir anheimgegeben worden; man lege sie ihm nicht zur Last. Während des Druckes des Werkchens mussten noch ausserordentlich viele Versuche angestellt werden,

um diesen oder jenen Umstand aufzuklären. Sie sind mit unermüdlichem Eifer, theils von dem Assistenten an meinem sogenannten Laboratorio, dem Dr. Kubel, theils von dem Pharmaceuten Herbst ausgeführt worden, und manche andere Praktikanten haben sich an denselben betheiligt. — Zu grossem Danke bin ich auch dem Verleger des Werkchens verpflichtet, dafür, dass er in Folge der noch während des Druckes angestellten Untersuchungen, zahlreiche nothwendige und oft schwierige Veränderungen im schon fertigen Satze zuliess.

Braunschweig, im Februar 1867.

Otto.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Die Herausgabe einer neuen Auflage dieses Werkchens war, da die vorige seit einiger Zeit im Buchhandel vergriffen war, nothwendig geworden. Ich wurde deshalb von meinem Vater aufgefordert, die dazu erforderlichen Nachträge zusammenzustellen. Nach dem im Anfange des Januar erfolgten Tode desselben musste ich mich der Bearbeitung der neuen Auflage allein unterziehen. Eine völlige Umarbeitung des Werkes schien unnöthig zu sein, weil die Brauchbarkeit der in der vorigen Auflage empfohlenen Methoden durch wiederholtes Arbeiten mit denselben von Neuem erprobt war, und weil in dem seit dem Erscheinen der vorigen Auflage verflossenen Zeitraume die Anzahl der auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie gemachten neuen Erfahrungen eine nur geringe ist. Von diesen habe ich, dem in der vorigen Auflage verfolgten Principe gemäss, nur das wirklich Brauchbare und auch dieses erst nach sorgfältiger eigener Prüfung berücksichtigt.

Die Anzahl der Alkaloïde glaubte ich um einige vermehren zu müssen, um dem Vorwurfe der Unvollständigkeit zu begegnen. Bei diesem Capitel sind namentlich die schönen Arbeiten von Dragendorff vielfach benutzt worden. Weshalb ich mich nicht dazu habe entschliessen können, an die Stelle des Extractionsverfahrens mit Aether und Amylalkohol das von Dragendorff empfohlene complicirtere Verfahren zu setzen, darüber habe ich mich Seite 128 und 129 der Nachträge ausgesprochen.

Das Neue, womit die vierte Auflage bereichert wurde, ist derselben in der Form von Nachträgen hinzugefügt.

Es mag erwähnt werden, dass die vorige Auflage des Werkchens vom Professor G. E. Strohl in Strassburg ins Französische übertragen worden ist.

Möge diese neue Auflage der Ausmittelung der Gifte dieselbe wohlwollende Aufnahme finden, als die vorigen.

Braunschweig, im Juni 1870.

Robert Otto.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden Ausgabe der Ausmittelung der Gifte habe ich im Wesentlichen wiederum den Plan zu Grunde gelegt, welcher bei der Bearbeitung der früheren Ausgaben des Werkchens von meinem verstorbenen Vater nicht ohne Anerkennung befolgt worden ist. Wenn auch die neue Ausgabe nicht durch die Aufnahme einer grösseren Anzahl von Giften bereichert worden ist, so sind doch alle brauchbaren Erfahrungen, welche von mir und Anderen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie seit dem Erscheinen der vorigen Ausgabe gemacht worden sind, für die neue verwerthet worden, so dass ich hoffe, dadurch das Werkchen wiederum auf den Höhepunkt der Wissenschaft gebracht zu haben.

Bei den Untersuchungen über die Ausmittelung der metallischen Gifte bin ich mit grossem Eifer durch Herrn Dr. Pauly unterstützt worden, was ich hiermit dankbar anerkenne; ebenso bin ich Herrn Beckurts verbunden für seine Mitwirkung bei Ausführung der Versuche über die organischen Gifte.

Zu grossem Dank fühle ich mich auch dem Verleger gegenüber verpflichtet, welcher es gestattete, dass zahlreiche und nicht immer leicht auszuführende Veränderungen, welche in Folge der noch während des Druckes angestellten Untersuchungen nothwendig wurden, im bereits fertigen Satze vorgenommen wurden.

Braunschweig, im Juni 1875.

Robert Otto.

VORWORT ZUR SECHSTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden Ausgabe der „Ausmittelung der Gifte" habe ich mich abermals von den Gesichtspunkten leiten lassen, welche sich bei Abfassung der früheren Ausgaben des kleinen Werkes bewährt haben. Veraltetes wurde entweder ausgemerzt oder in Anmerkungen verwiesen, Neues, soweit es in den Rahmen des Buches hineinpasste und sich auf Grund eigener Erfahrungen als brauchbar erwies, aufgenommen, falls es jedoch überflüssig oder entbehrlich erschien, nicht oder nur in Anmerkungen berücksichtigt. Die abgehandelten Alkaloide wurden nur um Apomorphin vermehrt, was eine, aber nicht gerade erhebliche Complication des Stas-Otto'schen Verfahrens der Ermittelung jener Verbindungen nach sich gezogen hat. Ein neues und sehr ausführliches Capitel ist den Ptomainen gewidmet worden. Die aussergewöhnliche Bedeutung dieser Körper für die forensische Chemie, der Mangel einer Methode zu ihrer Eliminirung bei Untersuchungen auf pflanzliche Alkaloide, und vor Allem der Umstand, dass nur eine ganz genaue Kenntniss ihrer gesammten Eigenschaften die Mittel zur Unterscheidung von den nicht selten ihnen so ähnlichen Pflanzenbasen an die Hand giebt, dieses zusammengenommen, dürfte die verhältnissmässig eingehende Berücksichtigung, welche den in Rede stehenden fäulnissgeborenen alkaloidischen Stoffen zu Theil geworden ist, rechtfertigen. Eine fernere zeitgemässe und gewiss nicht unwill-

kommene Bereicherung hat endlich das kleine Werk erfahren durch die Aufnahme der Carbolsäure und Oxalsäure, Verbindungen, die neuerdings sehr häufig Gegenstand forensischer Untersuchungen geworden sind.

Nachdem schon längst Uebersetzungen der ganzen „Ausmittelung" ins Holländische, Englische (für England und Amerika) und ins Französische existirten, ist der Theil der fünften Auflage, welcher von der Ermittelung der Alkaloide handelt, nun auch ins Polnische übertragen worden. Die Uebersetzung soll im Verlage von Mrozowski (Buchhandlung von Debski) in Warschau 1878 erschienen und von Herrn Leppert vorgenommen sein, befremdlicher Weise, weil entgegen dem literarischen Gebrauch, ohne mich auf die eine oder andere Weise davon in Kenntniss gesetzt, geschweige denn meine Einwilligung dazu eingeholt zu haben.

Braunschweig, im März 1884.

Robert Otto.

INHALT.



EINLEITUNG.

Die gerichtliche Chemie ist die analytische Chemie, angewandt zur Aufsuchung von Giften in gerichtlichen Fällen, also bei vermutheten oder erfolgten Vergiftungen, entweder Selbstvergiftungen (absichtlichen oder nicht absichtlichen), oder Vergiftungen Anderer.

Was Gegenstand der Untersuchung werden kann, lässt sich erschöpfend nicht angeben; die verschiedenartigsten Dinge können es sein. Am gewöhnlichsten sind es Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt; aber auch Blut, Harn, Organe, z. B. Leber, müssen nicht selten untersucht werden, um zu ermitteln, ob das Gift aus den ersten Wegen (Magen, Darmcanal) in das Blut übergegangen ist. In einem Falle entschied die Untersuchung eines Rostfleckens auf einem Ofen über Leben und Tod des Angeklagten. Reste von Substanzen, die zur Vergiftung dienten, kommen begreiflich ebenfalls vor. Sie finden sich namentlich fast immer bei Vergiftungen durch Verwechselung oder aus Unvorsichtigkeit, und bei Selbstvergiftungen, wenn kein Grund vorlag, diese zu verheimlichen. Aber auch bei Vergiftungen Anderer fehlen sie nicht häufig, ohngeachtet der Bemühungen, jede Spur des Giftes zu beseitigen und die Quelle desselben zu verstecken.

Ausser zur Aufsuchung von Giften wird der Chemiker auch benutzt, um zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidern, Fussböden, Erde, Messern, Beilen u. s. w. Blutflecken sind oder nicht.

Kann der Chemiker die zu untersuchenden Substanzen nicht persönlich von dem Gerichte in Empfang nehmen, so erhält er sie, gehörig bezeichnet, in passenden Behältern, welche durch eine haltbare Tectur und mehrere mittelst desselben Petschaftes in gutem Lacke hergestellte Siegelabdrücke dergestalt verschlossen sind, dass es unmöglich ist, zu dem Inhalte der Gefässe ohne äusserlich wahr-

nehmbare Beschädigung ihres Umschlages oder Siegelverschlusses zu gelangen [1]).

Der chemischen Untersuchung geht stets die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung der Substanzen voran.

Sind verschiedenartige Dinge zur Untersuchung gegeben, so müssen sie einzeln untersucht werden, so z. B. die Speisen, das Erbrochene, der Magen- und Darminhalt, Organe u. s. w. [2]).

---

[1]) Das Versiegeln und die Entfernung der Siegel muss vorsichtig ausgeführt werden. Husemann hat von einem Falle berichtet, wo bei der Untersuchung von Organtheilen Blei gefunden wurde und sich herausstellte, dass dasselbe durch die Mennige des Siegellacks den Objecten mitgetheilt war. Als Behälter wähle man Glas- oder Porzellangefässe. Irdene Gefässe sind nicht anwendbar oder nur dann, wenn ihre Glasur keine giftigen Substanzen (Bleiglasur) enthält.

[2]) Sie müssen dann, selbstverständlich, auch gesondert dem Chemiker zur Untersuchung übergeben werden. In Preussen ist durch das „Regulativ für das Verfahren der Gerichtsärzte bei den gerichtlichen Untersuchungen menschlicher Leichen“ vom 13. Februar 1875 festgesetzt worden, wie bei der Entnahme der zu untersuchenden Theile zu verfahren ist und in welcher Weise dieselben von einander zu sondern sind. Der betreffende §. 22 des Regulativs, welches vor Kurzem im Wesentlichen auch für das Herzogthum Braunschweig Gültigkeit erlangt hat, verordnet Folgendes:

„Bei Verdacht einer Vergiftung beginnt die innere Besichtigung mit der Bauchhöhle. Es ist dabei vor jedem weiteren Eingriff das äussere Aussehen der oberen Baucheingeweide, ihre Lage und Ausdehnung, die Füllung ihrer Gefässe und der etwaige Geruch zu ermitteln.

In Bezug auf die Gefässe ist hier, wie an anderen wichtigen Organen, stets festzustellen, ob es sich um Arterien oder Venen handelt, ob auch die kleineren Verzweigungen oder nur Stämme und Stämmchen bis zu einer gewissen Grösse gefüllt sind, und ob die Ausdehnung der Gefässlichtung eine beträchtliche ist oder nicht.

Alsdann werden um den untersten Theil der Speiseröhre dicht über dem Magenmunde, sowie um den Zwölffingerdarm unterhalb der Einmündung des Gallenganges doppelte Ligaturen gelegt und beide Organe zwischen denselben durchschnitten. Hierauf wird der Magen mit dem Zwölffingerdarm im Zusammenhange herausgeschnitten, wobei jede Verletzung derselben sorgfältig zu vermeiden ist. Die Oeffnung geschieht in der im §. 21 angegebenen Weise (s. unten).

Es wird sofort der Inhalt nach Menge, Consistenz, Farbe, Zusammensetzung, Reaction und Geruch bestimmt und in ein reines Gefäss von Porzellan oder Glas gethan.

Sodann wird die Schleimhaut abgespült und ihre Dicke, Farbe, Oberfläche, Zusammenhang untersucht, wobei sowohl dem Zustande der Blutgefässe, als auch dem Gefüge der Schleimhaut besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und jeder Hauptabschnitt für sich zu behandeln ist. Ganz besonders ist festzustellen, ob das vorhandene Blut innerhalb von Gefässen enthalten oder aus den Gefässen ausgetreten ist, ob es frisch oder durch Fäulniss oder Erweichung (Gährung) verändert und in diesem Zustande in benachbarte Gewebe eingedrungen (imbibirt) ist. Ist es ausgetreten, so ist

Sind keine sicheren Andeutungen über die Natur des Giftes vorhanden, so muss die chemische Untersuchug so ausgeführt werden,

---

festzustellen, wo es liegt, ob auf der Oberfläche oder im Gewebe, ob es geronnen ist oder nicht u. s. w.

Endlich ist besondere Sorgfalt zu verwenden auf die Untersuchung des Zusammenhanges der Oberfläche, namentlich darauf, ob Substanzverluste, Abschürfungen (Erosionen), Geschwüre vorhanden sind. Die Frage, ob gewisse Veränderungen möglicher Weise durch den natürlichen Gang der Zersetzung nach dem Tode, namentlich unter Einwirkung gährenden Mageninhalts, zu Stande gekommen sind, ist stets im Auge zu behalten.

Nach Beendigung dieser Untersuchung werden der Magen und der Zwölffingerdarm in dasselbe Gefäss mit dem Mageninhalt (s. oben) gethan und dem Richter zur weiteren Veranlassung übergeben. In dasselbe Gefäss ist auch später die Speiseröhre, nachdem sie nahe am Halse unterbunden und über der Ligatur durchschnitten worden, nach vorgängiger anatomischer Untersuchung, sowie in dem Falle, dass wenig Mageninhalt vorhanden ist, der Inhalt des Leerdarms zu bringen.

Endlich sind auch andere Substanzen und Organtheile, wie Blut, Harn, Stücke der Leber, der Nieren u. s. w. aus der Leiche zu entnehmen und dem Richter abgesondert zur weiteren Veranlassung zu übergeben. Der Harn ist für sich in einem Gefässe zu bewahren, Blut nur in dem Falle, dass von einer spectralanalytischen Untersuchung ein besonderer Aufschluss erwartet werden kann. Alle übrigen Theile sind zusammen in ein Gefäss zu bringen.

Jedes dieser Gefässe wird verschlossen, versiegelt und bezeichnet.

Ergiebt die Betrachtung mit blossem Auge, dass die Magenschleimhaut durch besondere Trübung und Schwellung ausgezeichnet ist, so ist jedesmal, und zwar möglichst bald, eine mikroskopische Untersuchung der Schleimhaut, namentlich mit Bezug auf das Verhalten der Laabdrüsen, zu veranstalten.

Auch in den Fällen, wo sich im Mageninhalt verdächtige Körper, z. B. Bestandtheile von Blättern oder sonstige Pflanzentheile, Ueberreste von thierischer Nahrung, finden, sind dieselben einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen.

Bei Verdacht einer Trichinenvergiftung hat sich die mikroskopische Untersuchung zunächst mit dem Inhalt des Magens und des oberen Dünndarms zu beschäftigen, jedoch ist zugleich ein Theil der Musculatur (Zwerchfell, Hals- und Brustmuskeln) zur weiteren Prüfung zurückzulegen."

Die Stelle des §. 21, welche das Verfahren bei Oeffnung des Magens und Zwölffingerdarms vorschreibt, lautet:

„Magen und Zwölffingerdarm werden, nachdem ihr Zustand äusserlich ermittelt worden ist, in ihrer natürlichen Lage, und zwar der Zwölffingerdarm an seiner vorderen Seite, der Magen an der grossen Krümmung mit einer Scheere aufgeschnitten und erst nach genauer Prüfung ihres Inhalts, sowie der Durchgängigkeit und des etwaigen Inhalts der Müudung des Gallenganges behufs weiterer Prüfung herausgeschnitten."

Unter Umständen kann es sich empfehlen, die zu untersuchenden Organtheile, wie überhaupt leicht in Fäulniss übergehende Objecte, durch Uebergiessen mit Weingeist zu conserviren. Das ist begreiflich nur gestattet, wenn die Möglichkeit einer Alkoholvergiftung ausgeschlossen ist, und auch dann nur, wenn der Weingeist in keiner Weise störend auf den Gang der Unter-

dass sie zu allen Giften führt. Fingerzeige auf die Natur des Giftes sind zwar erwünscht, dürfen aber nicht eine vorgefasste Meinung erwecken. In manchen Fällen verlangt der Richter nur die Untersuchung auf ein specielles Gift, was natürlich die Untersuchung vereinfacht.

Die Untersuchung muss von dem damit beauftragten Chemiker allein ausgeführt werden, und er muss alle vorkommenden Operationen überwachen. Die Gegenwart von Physicatsärzten, welche bisweilen verlangt wird, hat keinen Nutzen, ist sogar lästig und nachtheilig. Wer vermag mit gehöriger Ruhe zu arbeiten, wenn eine Person zugegen ist, die nur Langeweile haben kann, und die deshalb gespannt das Resultat herbeisehnt [1])!

Niemandem, resp. keinem Unbefugten, darf der Zutritt in das Untersuchungslocal gestattet werden, besonders nicht, wenn der Chemiker sich nicht darin befindet. Beim Verlassen muss das Local verschlossen und versiegelt werden. Man muss die Gewissheit haben, dass das Local während der Abwesenheit des Chemikers anderen Personen unzugänglich war.

Die bei der Untersuchung zu benutzenden Utensilien und Apparate, ebenso die Materialien und Reagentien, müssen vollkommen rein sein oder doch die für den Zweck erforderliche Reinheit besitzen. Dass alle Utensilien neu seien, wie es von Manchen verlangt wird, ist nicht nöthig; warum soll man nicht einen schon gebrauchten, aber sorgfältig gereinigten Glastrichter benutzen? Die Gefässe müssen von dem Chemiker selbst gereinigt werden.

---

suchung einwirken kann, was z. B. der Fall ist, wenn auf Phosphor geprüft werden soll. Auch etwas Aether, mit den Objecten in die Gefässe gebracht, tritt der Fäulniss einigermaassen entgegen. Chlorwasser, Chlorkalk und ähnliche stark wirkende Agentien sind selbstverständlich ausgeschlossen. Zweckmässig zieht man bei der Wahl des Conservirungsmittels den chemischen Sachverständigen zu Rathe; dieser wird das für den Fall geeignetste Mittel richtig anzugeben im Stande sein.

[1]) Dragendorff (vergleiche dessen Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften u. s. w., Einleitung) theilt diese Ansicht nicht; er meint, es liege nur im Sinne der Gesetzgebung der meisten Staaten, dass noch andere Personen die Erscheinungen gesehen, auf welche sich die Aussagen des chemischen Experten stützten. Im Falle Dragendorff unter jenen Personen ärztliche Mitglieder medicinischer Behörden begreift, kann ich ihm aus nahe liegenden Gründen nicht beipflichten. Selbst dann, wenn zur Erkennung des fraglichen Giftes unsere chemischen Hilfsmittel unzulängliche sein sollten, wo Dragendorff geradezu die Anwesenheit des Arztes verlangt (wie z. B., wenn es sich um den Nachweis von Cantharidin handelt), sehe ich nicht ein, weshalb der Arzt der ganzen Untersuchung beiwohnen sollte; es dürfte meines Erachtens genügen, ihm den isolirten fraglichen Stoff für physiologische Experimente, deren Anstellung allerdings nicht zur Competenz des Chemikers gehört, einzuhändigen.

Der Gang der Untersuchung wird Schritt für Schritt notirt, schliesslich in die passende Form gebracht. Nie lasse man sich verleiten, nach erlangtem Resultate etwas zur Ergänzung oder Ausschmückung hinzuzufügen. Dass bestätigende Versuche, wenn sie möglich, sogar geboten sind, versteht sich von selbst.

Die Beschreibung der äusseren Eigenschaften der Substanzen muss in dem Berichte der Art sein, dass sie dem Leser ein klares Bild giebt. Die Beschreibung des chemischen Ganges ist um so vorzüglicher, je übersichtlicher sie ist. Es genügt keineswegs, zu sagen, es sei dies oder jenes Gift, in dieser oder jener Quantität gefunden worden, oder man habe kein Gift gefunden, die Untersuchung muss in allen Einzelheiten der Kritik vorgelegt werden.

Der positive Ausfall einer Untersuchung, welche mit der nöthigen Vorsicht nach den Regeln der Wissenschaft angestellt wurde, ist unantastbar; der negative Ausfall schliesst, da die Empfindlichkeit der chemischen Reactionen keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass das eine oder andere Gift vorhanden, aber wegen der Unzulänglichkeit der zu Gebote stehenden Methoden nicht nachweisbar ist. Man hüte sich deshalb in einem solchen Falle, die Abwesenheit eines Giftes zu behaupten, sage vielmehr nur, dass es mit Hülfe der zur Zeit bekannten Untersuchungsmethoden nicht nachweisbar sei.

Die gegen das Einschleppen von Giften während der Untersuchung getroffenen Vorsichtsmaassregeln müssen in dem Berichte ebenfalls speciell namhaft gemacht werden; allgemeine Redensarten reichen nicht aus. Es ist anzuführen, dass Siegel und Bindfaden unverletzt waren, dass kein Unbefugter in das Untersuchungslocal kam und kommen konnte; es ist zu sagen, wie man sich von der Reinheit der Materialien und Reagentien überzeugt hat, oder wie man deren Reinigung bewerkstelligte.

Der Vertheidiger eines Angeklagten darf, im Falle Gift gefunden wurde, keinen Anhaltspunkt haben, das Resultat der Untersuchung in irgend einer Weise anzufechten. Wird die Versäumniss einer Vorsichtsmaassregel nachgewiesen, so ist die Untersuchung nichts werth. Dass man keine Vorsichtsmaassregel versäumt und mit der äussersten Sorgfalt arbeitet, dazu drängt auch schon das Gewissen.

Kann es geschehen, und in der Regel ist dies möglich, so fügt man dem Berichte Beweismittel (*Corpora delicti*) bei, Präparate, an denen der Richter das Vorhandensein und die Natur des Giftes zu erkennen im Stande ist. Die Wahl der Präparate muss dem Tacte des Chemikers überlassen bleiben. Ist z. B. Quecksilber gefunden worden, so wird man dieses zweckmässiger in metallischem Zustande, als in Form von Verbindungen, z. B. als schwarzes Schwefelquecksilber, dem Berichte beifügen, weil das Metall dem Richter bekannter ist, als die Schwefelverbindung. Aus demselben Grunde wird man Kupfer als Metall und nicht in Form von Kupferoxyd dem Gerichte behändigen. Bei einer Ver-

giftung mit Blausäure empfiehlt es sich nicht, das blausäurehaltige Destillat, welches man dargestellt hat, als *Corpus delicti* einzureichen. Bei der Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit dieser Säure ist es vorzuziehen, dieselbe in eine haltbare Verbindung, z. B. in Cyansilber oder Berlinerblau überzuführen und diese als Beweismittel dienen zu lassen. Erscheint es angemessen, so kann man jeden Augenblick, selbst *in foro*, aus den erwähnten Verbindungen die Blausäure mit ihren charakteristischen Eigenschaften regeneriren. Auch die Menge des Giftes bestimmt man, wenn möglich, der Richter legt grosses Gewicht auf diese Bestimmung.

Zu erwägen, ob aufgefundenes Gift auf andere Weise, als zum Zwecke des Giftmordes, in die untersuchten Substanzen gekommen sein könne, überlässt der Chemiker dem Richter und Vertheidiger. Nur wenn Fragen in dieser Beziehung an ihn gestellt sind, hat er sich sachverständig darüber zu äussern. Ueberhaupt hüte sich der Chemiker, mehr zu sagen, als er gefragt ist; er halte sich streng an die gestellten Fragen, beantworte diese aber entscheidend, wenn irgend möglich. Fällt ihm etwas auf, was für die Sache von Bedeutung ist, oder ihm so scheint, so muss er es natürlich kundgeben, auch wenn es ausserhalb der Fragen liegt.

Einige Beispiele werden beweisen, dass giftige Substanzen in den Körper, in Speisen u. s. w. kommen können, ohne dass Vergiftung stattfand. In Steyermark giebt es sogenannte Arsenikesser, welche regelmässig weissen Arsenik nehmen, zu dem Zwecke, gesund und stark zu bleiben und sich vor Krankheiten zu schützen. Nach anhaltendem Gebrauche von Quecksilberpräparaten soll sich Quecksilber in vielen Theilen des Körpers finden. Antimon kann durch ein Brechmittel, mit Brechweinstein, in den Körper und in Erbrochenes kommen. Kupfer und Zinn sind sehr verbreitet; wir essen Kupfer täglich im Brote, und in verzinnten Gefässen gekochte Speisen werden zinnhaltig [1]).

Ein falscher Schluss, oder gar eine ungerechte Verurtheilung, aus dieser Ursache, sind nicht denkbar. Hat der gerichtliche Chemiker Antimon gefunden, so wird sicher nachgeforscht, ob es nicht von einem Brechmittel herrühre, das bei vermutheter Vergiftung gegeben wurde. Aus Spuren von Kupfer, Zinn, Blei, die in Speisen oder im Mageninhalte u. s. w. nachgewiesen sind, wird niemals ein Schluss auf Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle gemacht werden. Auch berücksichtige man, dass bei einer gerichtlichen Untersuchung das Aufgefundenwerden des Giftes nicht allein in Betracht kommt. Die chemische Untersuchung wird verlangt, wenn hinreichende Anzeichen einer Ver-

---

[1]) Neuerdings haben Lechartier und Bellamy behauptet, dass auch Zink im Thierkörper und in Pflanzen häufig vorkomme. Sie wollen dasselbe in „ziemlich beträchtlicher Menge" z. B. in Menschenleber, Kalbsleber, Ochsenfleisch, Weizen, Gerste, Mais und Bohnen nachgewiesen haben.

giftung vorliegen. Das gefundene Gift, in Gemeinschaft mit anderen beschwerenden Umständen, bedingen das verdammende Urtheil, wenn es sich um das Verbrechen des Giftmordes handelt. Die Summe aller Indicien entscheidet. Niemand wird bestreiten, dass auf irgend eine zufällige Weise Arsenik auf einen Ofen kommen könne; in meiner Wohnung wird z. B. das Schälchen mit arsenikalischem Fliegengifte sehr gewöhnlich auf den Ofen gestellt. Wenn aber Arsenik auf einem Ofen gefunden wird, auf welchem ein mit einem Tranke gefülltes Glas zersprang, das ein des Giftmordes auf das Dringendste verdächtiges Individuum auf den Ofen stellte, so wird Niemand zweifeln, dass der Arsenik von dem Tranke herrühre [1]). Mit den Blutflecken verhält es

---

[1]) So in dem Dombrowsky'schen Vergiftungsprocesse, einer *cause célèbre*, welche, irre ich nicht, im Jahre 1854 vor dem Schwurgerichte in Wolfenbüttel verhandelt wurde und in den neuen Pitaval aufgenommen ist. Es war durch die gerichtliche Untersuchung bis zur moralischen Gewissheit erwiesen, dass Dombrowsky seiner Frau am Montage fein zerriebenen Fliegenstein auf Leberwurst und Brot gegeben hatte; die Frau hatte die vergiftete Speise ausgebrochen, war heftig erkrankt, von dem Arzte als am Magen leidend behandelt und am Freitage als Reconvalescentin entlassen worden. Am Sonnabend starb die Frau; in dem Magen wurden beträchtliche Mengen Fliegenstein gefunden, und in den Taschen von Dombrowsky's Schlafrocke fanden sich Spuren desselben feingepulverten Fliegensteins. Unmöglich konnte aber das in dem Körper gefundene Gift von dem am Montag gegebenen Gifte herrühren, seit dem Montag in dem Körper geblieben sein. Die Frau musste in der Nacht vom Freitag zum Sonnabend nochmals Arsenik erhalten haben. Sie hatte in dieser Nacht, auf Vorschrift des Arztes, als Getränk Sagoschleim mit Rothwein genossen; der Mann hatte den Trank bereitet, ihn von der Krankenwärterin versuchen lassen und dann im Nebenzimmer in ein Trinkglas gegossen. Die Krankenwärterin deponirte, dass das Getränk von der Frau, nachdem sie davon genossen, zurückgewiesen worden sei, weil es ihr Brennen verursache, dass deshalb das Glas nicht geleert worden. Am anderen Morgen habe Dombrowsky der Frau dringend empfohlen, den Rest des schönen Trankes zu nehmen, und da derselbe kalt geworden, habe er das Glas auf den geheizten Ofen gestellt. Das Glas sei aber zersprungen und der Ofen von Dombrowsky mit Papier ausgewischt worden. Während der Verhandlungen vor den Geschworenen beantragte der Vertheidiger des Dombrowsky die Untersuchung der Stelle des Ofens, wo das Glas zersprungen. Er hatte nämlich Dombrowsky darauf aufmerksam gemacht, es sei von der grössten Wichtigkeit, darzuthun, dass der von ihm zubereitete Sagoschleim kein Arsen enthalten habe, und gefragt, ob er die Untersuchung der Stelle des Ofens beantragen solle. Werde kein Arsen gefunden, so werde dies ausserordentlich zu seinen Gunsten reden, werde aber Arsen gefunden, so werde ihn die Untersuchung um den Hals bringen. Dombrowsky gab seine Zustimmung zu der Untersuchung, entweder weil er meinte, dass er den Ofen genügend abgewischt habe, oder weil er nicht glaubte, dass sich Arsen auf dem Ofen, der geheizt worden, nach einem Vierteljahre noch werde erkennen lassen. Der Präsident des Gerichtshofes richtete nun an die chemischen Sachverständigen die Frage, ob sich möglicherweise unter den obgewalteten Verhältnissen

sich eben so; der Chemiker wird nur dann gefragt werden, ob Flecken auf den Kleidern eines Angeschuldigten Blutflecken sind, wenn andere Indicien darauf hinweisen, dass dieser der Mörder ist, und nur in diesem Falle kann der Ausspruch, dass die Flecken Blutflecken sind, Gewicht haben.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen sollten nur anerkannt tüchtigen Chemikern und Apothekern anvertraut werden [1]). Das Wissen genügt hier durchaus nicht allein, das Können, die zweckmässige Art und Weise der Ausführung der Operationen, muss hinzukommen. Es

---

auf dem Ofen noch könne Arsen auffinden lassen. Drei Sachverständige verneinten die Frage; nur auf die höchst entschiedene Versicherung von J. Otto, welcher als Mitglied des Ober-Sanitäts-Collegiums zu den Verhandlungen hinzugezogen war, dass, wenn der fragliche Trank Arsen enthalten habe, die Chemie dasselbe auf dem Ofen nachweisen werde, verfügte der Gerichtshof die Untersuchung. Die Sachverständigen wurden nun von dem Untersuchungsrichter in das Dombrowsky'sche Haus geführt. Es zeigte sich auf dem untersten Kasten des eisernen Ofens ein Rostflecken, und es gelang J. Otto sehr leicht, mittelst eines Messers etwa eine halbe Messerspitze voll Rost abzukratzen und mittelst eines Federbartes auf ein Stück Papier zu fegen. Der Rost wurde mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und in einen kleinen Apparat von Marsh gebracht. Es wurden so schöne Arsenflecken erhalten, dass dem Gerichtshofe und den Geschworenen gesagt werden konnte, dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit nachgewiesen worden sei, und dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit werde nachgewiesen werden. Die Chemie hatte also in der langen Kette von Indicien das einzige noch fehlende Glied ergänzt, und der ganze Verlauf der Vergiftung stand nunmehr klar vor den Augen. Die Geschworenen sprachen das Schuldig über Dombrowsky aus, ungeachtet die Frage des Gerichtshofes: Ist nach den Grundsätzen der Chemie zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen? Eventuell: Kann dasselbe nicht schon lange vor dem 15. April dieses Jahres (Nacht vom Freitag zum Sonnabend; siehe oben) dahinein gekommen sein? von den chemischen Sachverständigen wie folgt beantwortet wurde: Nach den Grundsätzen der Chemie ist nicht zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen ist.

J. Otto hat 0,15 g Fliegenstein, mit Wasser zerrieben, auf die obere Platte des unteren eisernen Kastens eines Ofens im Arbeitszimmer seines Laboratoriums bringen, nach länger als zwei Monaten, während welcher der Ofen täglich und oft äusserst stark geheizt wurde, den Rost abkratzen und untersuchen lassen; das Arsen wurde ebenfalls sogleich gefunden.

[1]) Man hat in den letzten Jahren die Frage, wem am zweckmässigsten gerichtlich-chemische Untersuchungen anzuvertrauen seien, lebhaft discutirt. Es kann Jemand ein ausgezeichneter Chemiker sein und braucht deshalb noch nicht die zu derartigen Untersuchungen nöthige Befähigung zu besitzen. Es sind mir Fälle bekannt, wo namhafte Chemiker, in richtiger Selbsterkenntniss, die Annahme gerichtlich-chemischer Untersuchungen verweigert haben. Der Gerichtschemiker muss nicht nur mit den allgemeinen Methoden der analytischen Chemie und den besonderen der chemischen Toxikologie ver-

hat viel für sich, dass in manchen Ländern besondere chemische Experten zu diesen Untersuchungen verwandt werden.

---

traut sein, er muss auch eine gewisse Summe von botanischen und pharmakognostischen Kenntnissen und Uebung in der Handhabung des Mikroskops besitzen. Bei dem Bildungsgange, welchen der Fachchemiker heut zu Tage in der Regel durchmacht, werden sich bei diesem diese Kenntnisse und Fertigkeiten nur selten vorfinden, während der Apotheker schon in Anbetracht der Forderungen, welche bei der sogenannten Staatsprüfung, worin der Candidat sich befähigt erweisen soll, „eine vergiftete organische oder anorganische Substanz, ein Nahrungsmittel oder eine Arzneimischung in der Weise zu untersuchen, dass die Resultate über die Art des aufgefundenen Giftes oder der Verfälschung, und soweit dies nach der Beschaffenheit des vorgefundenen Giftes oder der Verfälschung verlangt werden kann, auch über die Quantität des Giftes oder des verfälschenden Stoffes eine möglichst zuverlässige Auskunft geben“, — an ihn gestellt werden, darauf hingewiesen ist, in seiner Praxis und seiner Studienzeit der Sache näher zu treten. Ich will nicht behaupten, dass jeder Apotheker, welcher die Staatsprüfung bestanden hat, zur Uebernahme gerichtlich-chemischer Untersuchungen befähigt ist, aber er wird dazu durchschnittlich befähigter sein, als der Fachchemiker, und sich deshalb eher wie dieser durch weiteres Studium und weitere Uebung zu den an ihn als Gerichtschemiker herantretenden Aufgaben befähigt machen können. Thatsächlich sind die Gerichtschemiker und die Docenten der gerichtlichen Chemie vorwiegend Apotheker oder aus dem Apothekerstande hervorgegangene Chemiker. Man sollte sich überall dazu entschliessen, besondere Chemiker oder Apotheker als Gerichtschemiker anzustellen, und diesen dann sämmtliche in das Gebiet einschlagende Arbeiten, die im Interesse der Sanitätspolizei und der öffentlichen Gesundheitspflege erforderlichen chemischen Untersuchungen und Gutachten nicht ausgeschlossen, zuzuweisen. Durch die Anstellung solcher Chemiker, welche, wie ich meine, eine einfache Consequenz des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen wäre, würde auch etwaigen Missgriffen von Seiten der Gerichte in Bezug auf die Wahl von zu derartigen Untersuchungen geeigneten Persönlichkeiten am sichersten vorgebeugt werden. Selbstverständlich müsste der Anstellung als Gerichtschemiker der Nachweis der Befähigung vorhergehen. Wir haben im Herzogthume Braunschweig stets eine Anzahl von Apothekern gehabt, welche sich selbst schwierigen toxikologischen Fällen gewachsen gezeigt haben. Ich selbst darf derartige Arbeiten nicht übernehmen, weil die Medicinalbehörde, deren Mitglied ich bin, das Obergutachten abzugeben hat. In Frankreich werden jedesmal z w e i T o x i k o l o g e n mit der Ausführung der Untersuchung beauftragt, auch in Oesterreich soll nach der neuesten Strafprocessordnung die Untersuchung durch z w e i C h e m i k e r vorgenommen werden. Man beabsichtigt durch diese Bestimmungen eine gegenseitige Controle der Experten und dürfte dadurch, meines Erachtens, eine grössere Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate herbeiführen, als durch die Gegenwart von Physicatsärzten während der Untersuchung.

DIE UNTERSUCHUNG.

Der chemischen Untersuchung, mit welcher sofort nach der Uebergabe der Objecte begonnen werden muss, geht, wie gesagt, die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung voran. Bei Speisen giebt man an, woraus sie bestehen; bei Mageninhalt, Darminhalt, Erbrochenem, was sich darin erkennen lässt. Alles Auffallende, Fremdartige, ist besonders zu berücksichtigen, eventuell auszulesen. Wird z. B. in einem Mageninhalte Stechapfelsamen gefunden, so ist schon damit die Vergiftung durch diesen Samen constatirt. Geruch, Reaction sind zu beachten. Der Geruch der Blausäure, der sogenannte Bittermandelgeruch, ist sehr charakteristisch, nicht minder der Geruch des Phosphors. Alkohol (von geistigen Getränken) und Chloroform geben sich meistens auch durch den Geruch zu erkennen. Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, wenn sie sauer reagiren, gelinde erwärmt und geschüttelt oder gerührt werden. Ammoniak hindert das Leuchten, es zeigt sich also nicht in Massen, welche durch Fäulniss ammoniakalisch geworden sind. Ein Zusatz von Weinsäure, bis zur sauren Reaction, ruft das Leuchten wieder hervor.

Hat man Speisen, Contenta (Mageninhalt), Erbrochenes nur auf Arsen zu untersuchen, so mache man zunächst den folgenden Versuch. Man verdünne die fraglichen Massen in einem geräumigen Becherglase mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Breie und rühre diesen mit einem Glasstabe mässig, aber anhaltend, um. Vorhandene Körnchen von weissem Arsenik senken sich dann zu Boden; man erkennt sie leicht am Rande des in der Mitte erhabenen Bodens des Glases. Da nämlich der in den Handel kommende gepulverte weisse Arsenik stets gröberes Pulver enthält, das sehr schwierig löslich ist, so finden sich bei Vergiftungen mit demselben fast stets solche Körnchen. Sie werden mit einer Pincette herausgeholt, nachdem man das Darüberstehende abgegossen, resp. vorsichtig abgeschlämmt hat.

Auch Fliegenstein (metallisches Arsen), der dem Publicum so leicht zugänglich ist und wegen seines Gehalts an arseniger Säure zu Vergiftungen dienen kann und gedient hat, wird hierbei erkannt. Die kleinen schwarzen oder braunschwarzen glänzenden Flittern oder Körner desselben senken sich leicht zu Boden.

Auf welche Weise constatirt wird, dass die so erhaltenen weissen oder dunklen Körnchen weisser Arsenik oder Fliegenstein sind, davon wird bei der Untersuchung auf metallische Gifte, speciell auf Arsen, die Rede sein.

In dem Falle, wo die Untersuchung von Speisen, Contentis u. dergl. nicht auf Arsen allein zu richten ist, wo die Frage auf Gifte im Allgemeinen, nicht auf ein specielles Gift, gestellt wurde, stösst man nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure auf vorhandene Körnchen von weissem Arsenik oder Fliegenstein, wie sich später ergeben wird.

Es ist ein sehr glücklicher Umstand, dass bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit grosser Leichtigkeit ein Weg eingeschlagen werden kann, welcher zu allen Giften führt. Er muss natürlich eingeschlagen werden, wenn nicht die Untersuchung auf ein specielles Gift gefordert ist. Man untersucht zuerst auf Phosphor und Blausäure (Alkohol und Chloroform), hierauf auf giftige Alkaloide, schliesslich auf metallische Gifte [1]). Bei der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure (Alkohol und Chloroform) kommt nichts in die zu untersuchenden Massen, was die Untersuchung auf Alkaloide beeinträchtigt, und bei der Untersuchung auf Alkaloide nichts, was für die Untersuchung auf metallische Gifte störend ist. Wie sich die Untersuchung abkürzt, wenn sie auf ein specielles Gift gerichtet werden soll, ergiebt sich von selbst.

Kann es irgend geschehen, so verwendet man nicht die ganze Menge der gegebenen Substanz zur Untersuchung, sondern nur einen Theil derselben, etwa ein Drittel. Den Rest stellt man zurück, um eine fernere Untersuchung nicht unmöglich zu machen, welche stattfinden muss, wenn die erste Untersuchung verunglücken sollte, oder wenn man glaubt, annehmen zu müssen, dass durch diese die Qualität des Giftes nicht hinreichend genau festgestellt sei. Nimmt man zu der zweiten Untersuchung die Hälfte des zurückgestellten Restes, so bleibt noch ein letztes Drittel zu einer etwaigen Nachuntersuchung für die Behörde übrig, welche das Obergutachten abzugeben hat. In den meisten Fällen beschränkt sich allerdings die Superrevision auf die Durchsicht des Gutachtens und die Prüfung der demselben beigegebenen *Corpora delicti*, aber es kann doch auch der Behörde eine völlig neue Prüfung der Gegenstände erforderlich erscheinen. Hat man bei der Untersuchung leicht zersetzbare Stoffe, z. B. organische Stoffe,

---

[1]) Wer Arsen, Antimon und Zinn nicht den Metallen zuzählt, der wird, begreiflich, sagen: schliesslich auf Arsen, Antimon, Zinn und metallische Gifte.

Alkaloide, gefunden, so hat der Expert der Zersetzung derselben in dem zur Superrevision zurückgestellten Antheile möglichst vorzubeugen. Die Wahl der dazu erforderlichen Mittel muss dem Tacte des Experten überlassen bleiben. Man bewahre die Objecte an einem möglichst kühlen Orte, am besten in einem Eiskeller, auf. Zur Conservirung alkaloidischer Körper verwende man Alkohol [1]). Sind flüchtige Stoffe, wie Alkohol, Blausäure, Phosphor, Chloroform aufgefunden worden, so wird am zweckmässigsten die für die Superrevision bestimmte Substanz, wie unten gelehrt werden wird, destillirt, das Destillat in Röhren eingeschmolzen und nebst dem Destillationsrückstande der controllirenden Behörde übergeben (Dragendorff). Ehe man das Object theilt, bestimmt man sein Gesammtgewicht und führt, wenn nöthig, eine möglichst gleichmässige Mischung in demselben herbei. Bisweilen ist es auch möglich und zulässig, die Substanz für die Untersuchung auf verschiedene Gifte zu theilen.

Die kleinste Menge von Gift mit der grössten Gewissheit nachzuweisen, danach muss die gerichtliche Chemie streben. Für manche Gifte haben wir schon sehr empfindliche und charakteristische Erkennungsmittel, für andere fehlen solche noch. Die charakteristischen Reactionen muss man, begreiflich, zuerst hervorzurufen suchen, ist aber Material hinreichend vorhanden, so begnüge man sich mit diesen nicht. Das Motto: *Dum res permittunt circumstantes, superflua, si placet, non nocent, quum unum alterum firmet, sed plerumque pauca, rite selecta, scopo sufficiunt* (Torbern Bergmann), ist hier ganz am Platze.

Gegenversuche zu machen, versäume man nie; sie geben zu erkennen, ob man zweckentsprechend gearbeitet habe. Es gewährt in manchen Fällen grosse Beruhigung, neben der Untersuchung die Untersuchung einer nicht vergifteten ähnlichen Substanz parallel gehen zu lassen, unter Anwendung derselben Materialien, Reagentien u. s. w.

---

[1]) Die Aufbewahrung der nicht untersuchten Reste der Organtheile in Weingeist dürfte auch den nicht gering anzuschlagenden Vortheil gewähren, dass dadurch der Bildung jener durch Fäulnissvorgänge entstehenden, noch so räthselhaften, alkaloidischen Körper, die man unter dem Namen der Ptomaine zusammengefasst hat, vorgebeugt wird. (Weiteres hierüber siehe unter Ausmittelung der Alkaloide.)

Untersuchung auf Phosphor und Blausäure.

Da phosphorhaltiger Mehlbrei und phosphorhaltige Pillen ausgedehnte Anwendung erleiden zum Vertilgen von Ratten und Mäusen, und die Phosphorzündhölzchen leider noch immer nicht völlig durch die phosphorfreien, sogenannten schwedischen Hölzchen verdrängt worden sind, so kommen Vergiftungen mit Phosphor nicht selten vor. Dass die Vergiftung Anderer mit phosphorhaltigen Massen kaum je gelingen wird, muss Jedem klar sein, der den auffallenden, widerwärtigen Geruch kennt, welchen der Phosphor den Speisen und Getränken ertheilt. Mir sind mehrere Fälle bekannt geworden, wo man versucht hatte, Phosphorbrei und die Masse von Reibzündhölzchen zum Giftmorde zu benutzen; der Geruch des vergifteten Caffees und der vergifteten Speisen riethen von dem Genusse ab. Das Streben der Medicinalpolizei, den weissen Arsenik als Rattengift durch Phosphorbrei zu verdrängen, erscheint völlig gerechtfertigt.

Die Blausäure ist dem Publicum zu schwierig zugänglich, als dass sie häufig zu Vergiftungen benutzt werden könnte. Vergiftungen Anderer durch Blausäure sind überdem nicht wohl ausführbar wegen ihres starken Bittermandelgeruchs. Die Blausäure ist aber das Gift, was am gewöhnlichsten denen, die mit der Chemie vertraut sind, zu Selbstvergiftungen dient. Wie mancher alte Apothekergehülfe, den die Hoffnung auf bessere Zeiten verliess, hat seinem Leben damit ein Ende gemacht. Bei der jetzt so häufigen technischen Verwendung des Cyankaliums können Vergiftungen mit diesem, wie die Blausäure wirkenden Salze vorkommen, und es hat auch schon die Verwechselung des Cyaneisenkaliums (Blutlaugensalzes) mit Cyankalium Vergiftung veranlasst.

Blausäure ist ein Bestandtheil von mehreren officinellen Präparaten: des Bittermandelwassers (*Aqua Amygdalarum amararum*), des Kirschlorbeerwassers (*Aqua Lauro cerasi*), des Kirschwassers (*Aqua Cerasorum*), sowie des ätherischen Bittermandelöls (*Oleum Amygdalarum amararum*).

In blausäurehaltigen Massen (Mageninhalt) giebt sich die Blausäure durch den Geruch nur zu erkennen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, und wenn nicht gleichzeitig andere stark riechende Substanzen zugegen sind. Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, auch wenn sie nur wenig Phosphor enthalten. Ich hebe nochmals hervor, dass sie nur dann beim Erwärmen und Bewegen leuchten, wenn sie sauer reagiren (S. 10).

Zu einer vorläufigen Prüfung auf Phosphor kann die Wirkung, welche Phosphordampf auf salpetersaures Silber ausübt, wobei dieses in schwarzes Phosphorsilber umgewandelt wird — es entsteht auch Phosphorsäure und metallisches Silber — recht gut benutzt werden. Zu dem Zwecke bringt man die zu untersuchende Masse in einen Kolben und befestigt in der Mündung des Kolbens, mittelst eines Korkes, zwei feuchte Papierstreifen, von denen der eine mit Silbersalzlösung, der andere mit Bleisalzlösung (am besten alkalischer) getränkt oder bestrichen ist. Wird der mit Silbersalzlösung imprägnirte Streifen nicht geschwärzt, wenn man den Kolben (im Dunkeln) gelinde erwärmt, so ist in der Masse sicher kein freier Phosphor vorhanden; wird er geschwärzt, so kann freier Phosphor vorhanden sein, die Schwärzung aber auch von Schwefelwasserstoff oder anderen reducirend auf das Silbersalz einwirkenden Gasen herrühren. Ob ersteres der Fall ist, zeigt der mit Bleisalz imprägnirte Streifen, der dann ebenfalls geschwärzt ist (Scheerer[1]). Gegenüber diesem Verfahren zur vorläufigen Prüfung auf Phosphor bietet der Vorschlag von Hager, über den Massen, nachdem sie zur Bindung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff mit Bleiessig versetzt, sowie zur Auflösung von etwa durch Schleim u. dgl. eingehüllten Phosphortheilchen und Beförderung der Verdampfung des Giftes mit etwas Aether kräftig durchgeschüttelt wurden, die Papierstreifen aufzuhängen, nur Nachtheile dar. Abgesehen davon, dass der Zusatz von Bleiessig nicht in jedem Falle statthaft ist, weil er bei einer etwa noch vorzunehmenden Untersuchung auf Metallgifte den Nachweis von Blei unmöglich macht, schwärzt sich in einer ätherhaltigen Atmosphäre das Silberpapier nach Versuchen, die mein Assistent, Herr Reuss, auf meine Veranlassung angestellt hat, entgegen der Behauptung von Hager, nicht allein nicht schneller, sondern weit langsamer; wahrscheinlich tritt erst, nachdem der Aether verdunstet ist, die Reduction ein. Dass auch der Zusatz einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, wie Blei-

---

[1]) Ich habe in einem Falle, wo sich mehrere Streichzündhölzchen in einem Theeaufgusse befanden, weder ein Leuchten bemerken können, noch bestimmt sagen können, dass der Aufguss den Geruch nach Phosphor zeige — der Aufguss war nämlich in Gährung übergegangen, und der Phosphorgeruch wurde durch eine grosse Menge Zimmtstangen verdeckt — aber das mit Silberlösung bestrichene Papier gab in wenigen Minuten die Reaction.

essig, den Eintritt der Reaction nicht befördern kann, liegt auf der Hand.

Zur vorläufigen Prüfung auf Blausäure eignet sich vortrefflich die Reaction, welche Blausäure auf Guajakharz bei Gegenwart von Kupfervitriol hervorbringt. Ein mit einer ganz verdünnten wässerigen Lösung dieses Salzes benetzter Streifen von Guajakharzpapier [1]) wird in einer blausäurehaltigen Atmosphäre, auch wenn diese nur minimale Mengen von Blausäure enthält, fast momentan gebläut. Man bringt, wie bei der vorläufigen Prüfung auf Phosphor, die zu untersuchende Masse in einen Kolben, säuert dieselbe mit Weinsäure schwach an, befestigt in der Mündung des Kolbens mittelst eines Korkes einen mit der Kupfersalzlösung befeuchteten Guajakpapierstreifen und erwärmt ganz gelinde (auf 40 bis 50° C.). Wird der Papierstreifen nicht gebläut, so kann man daraus mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Blausäure folgern. Da aber auch Ammoniak, flüchtige Ammonverbindungen, Salzsäure und zahlreiche andere gasförmige Körper das Guajakkupfersulfatpapier bläuen, so ist aus dem Eintritt der Reaction nur auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Blausäure zu schliessen, keineswegs bestimmt zu folgern, dass Blausäure vorhanden ist (Pagenstecher, Schönbein).

Mögen sich Phosphor und Blausäure durch den Geruch und die vorläufigen Prüfungen [2]) verrathen haben oder nicht, man operirt nun auf folgende Weise. Man giebt die zu untersuchende Masse, verdünnt mit Wasser, wenn es erforderlich, und etwas sauer gemacht mit Weinsäure [3]), wenn dieses nicht schon geschehen sein sollte, in den kleinen Kolben *A* des Fig. 1 (a. f. S.) abgebildeten Apparates. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in der Mündung des Kolbens das lange horizontale Ableitungsrohr *bb*, das sich am Ende nach unten biegt und hier, durch einen Kork hindurch, in das senkrechte Kühlrohr *dd* des gläsernen Liebig'schen Kühlapparates *B* [4]) tritt. Dieser Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder, worin das gläserne Kühlrohr *dd* mittelst zweier Kautschukkörke befestigt ist. Der Kühlapparat wird durch ein Stativ in seiner senkrechten Lage gehalten. Aus

---

[1]) Das Guajakharzpapier wird aus frisch bereiteter Guajaktinctur unmittelbar vor dem Gebrauche angefertigt. Ueber die Bereitung der Tinctur siehe unter Blut. Nach dem Verdunsten des Weingeistes benetzt man das Papier mit einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 2000 Thln. Wasser.

[2]) Man hüte sich, bei diesen die Objecte durch Kupfer, beziehungsweise Silber, zu verunreinigen!

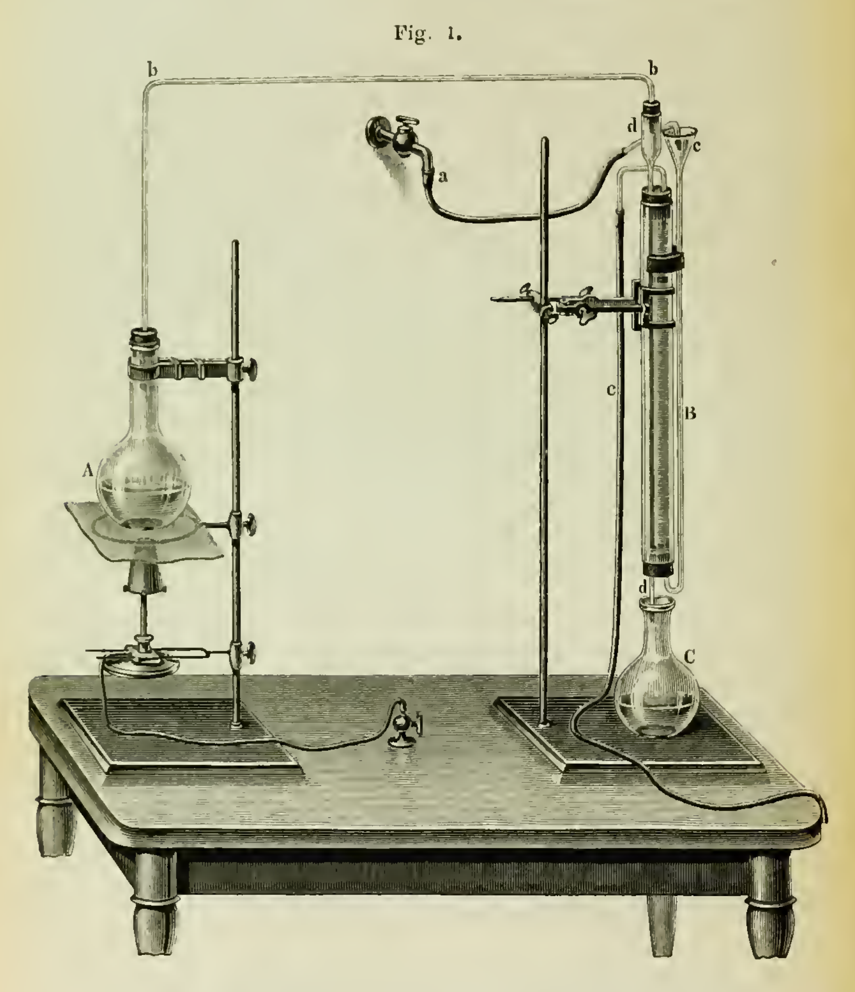
[3]) Die Weinsäure muss rein und namentlich bleifrei sein. Die mit Ammoniak fast neutralisirte wässerige Lösung derselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

[4]) Nach dem Vorschlage von Mohr ersetzt dieser Kühlapparat, welcher in jedem Laboratorium vorhanden sein dürfte, den früher allgemein bei der Ausmittelung des Phosphors angewandten Mitscherlich'schen Kühlapparat.

dem Wasserhahne *a* lässt man durch die lange Trichterröhre *c* kaltes Wasser in den Cylinder fliessen, während das warme Wasser oben, seitwärts, durch *e* abläuft. Unter das Kühlrohr wird die Flasche *C* gestellt; sie dient zur Aufnahme des Destillats.

Man erhitzt den Kolben, unter welchen man ein Drahtnetz legt, dass sein Inhalt zur Destillation kommt, wobei man die Flamme des Gasbrenners sorgfältigst so regulirt, dass nicht Uebersteigen stattfindet.

Fig. 1.



Um das Uebersteigen mit Sicherheit verhüten zu können, darf der Inhalt des Kolbens nicht zu dickflüssig sein. Um der Gefahr des Anbrennens des Kolbeninhalts überhoben zu sein und einem Springen des Kolbens vorzubeugen, kann man den Kolben auch in einem Chlor-

calciumbade, oder noch besser in einem Paraffinbade erhitzen[1]). In diesem Falle steigere man die Temperatur allmälig bis zum Sieden des Kolbeninhalts und nicht höher als eben erforderlich. Man berücksichtige, dass die Bäder eine rasche Mässigung der Temperatur nicht gestatten. Erhitzt man über freiem Feuer, so stelle man unter den Kolben eine flache Porzellanschale oder einen Porzellanteller, damit, im Falle der Kolben springt, der Inhalt desselben nicht verloren geht[2]).

Sehr empfehlenswerth erscheint mir der Vorschlag von Buchner, in Fällen, wo die Destillation von heftigem Stossen der Flüssigkeit begleitet und Gefahr vorhanden ist, das Object zu verlieren, wie z. B. bei der Untersuchung leicht anbrennender Massen, die Operation mit Hülfe von Wasserdampf auszuführen. Zu dem Zwecke bringe man in dem Korke des Kolbens *A* neben der Röhre *b* noch eine rechtwinklig gebogene Röhre, deren einer Schenkel unter das Niveau des Kolbeninhaltes hinabreicht, an, und verbinde den anderen Schenkel der Röhre mittelst eines Kautschukschlauches mit einem zweiten, destillirtes Wasser enthaltenden Kolben, der in seinem Halse einen Kork trägt, durch welchen ein knieförmig gebogenes Gasableitungsrohr hindurchgeht. Erhitzt man nun das Wasser des letzteren Kolbens zum lebhaften Sieden, so gelangen die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe in den Kolben *A* und bringen, indem sie sich hier condensiren, den Inhalt desselben schnell und gefahrlos bis zur Destillation. Wenn der Process erst einmal im Gange ist, kann man in der Regel auch den Kolben *A* unbedenklich erhitzen und dann durch angemessene Regulirung des Wasserdampfstromes das Volumen der Flüssigkeit in *A* auf demselben Niveau erhalten, d. h. erreichen, dass die abdestillirende Flüssigkeit durch Dampfcondensation fortwährend ersetzt wird. Um einem Zurücksteigen der Flüssigkeit

---

[1]) Ich empfehle zu dem Zwecke das *Paraffinum liquidum* der *Editio altera* der *Pharmacopoea germanica*, die aus Petroleum, nach Beseitigung von bei niedriger Temperatur siedender Bestandtheile, gewonnene farblose und geruchlose über 360^0 siedende dickliche Flüssigkeit, welche zur Darstellung von *Unguentum Paraffini* (Vaselin) dient.

[2]) Es mag hier ein für alle Mal gesagt sein, dass man bei allen Operationen, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorkommen, etwaigen Verlusten, die in Folge des Zerspringens von Gefässen eintreten können, in der oben angegebenen Weise möglichst vorzubeugen hat. Wenn thunlich, erhitze man nicht über freiem Feuer, sondern im Wasserbade. Metallgefässe, z. B. kupferne, als Bäder anzuwenden, ist nicht ganz unbedenklich, weil sie die Gefahr einer unliebsamen Verunreinigung der zu untersuchenden Objecte mit sich bringen. Jedenfalls benutze man solche Gefässe mit weitgehendster Vorsicht, oder wende echte Porzellangefässe an. Vor Behältern aus Hartglas warne ich, da die Erwartungen, die man auf deren Vorzüge, namentlich ihre Haltbarkeit, gesetzt hatte, sich nicht erfüllt haben. Eine geringe Verletzung ihrer Oberfläche (etwa durch ein Sandkörnchen) kann genügen, um sie ebenso zerspringen zu machen, wie die bekannten Bologneser Flaschen.

aus *A* in den den Wasserdampf liefernden Kolben vorzubeugen, bringe man in dem Korke des letzteren neben der Gasleitungsröhre noch eine Sicherheitsröhre (ein einfaches, gerades Glasrohr, welches unter das Niveau des Wassers taucht, erfüllt den Zweck) an. Natürlich kann man sich zur Entwickelung des Wasserdampfes auch einer tubulirten (mit Sicherheitsröhre versehenen) Retorte oder eines kleinen Dampfkessels (etwa eines Papin'schen Topfes) bedienen.

Ist die zu untersuchende Masse, der Inhalt des Kolbens *A*, phosphorhaltig, so bemerkt man während der Destillation, die in einem ganz dunklen Raume ausgeführt werden muss, da, wo die Dämpfe oben in die Kühlröhre treten, fortwährend ein deutliches Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, innerhalb enger Grenzen auf- und niedersteigenden Ring. Um alle Lichtreflexe von dem Kühlapparate fernzuhalten, kann man zwischen diesem und dem Destillirapparate einen passenden Schirm von Pappe anbringen.

Dies ausgezeichnete Verfahren zur Auffindung des Phosphors rührt von Mitscherlich her. Die Masse von einigen Zündhölzchen reicht aus, um das Leuchten zu veranlassen. Man kann den Kolben lange erhitzen, ohne dass das Leuchten aufhört. Als bei einem Versuche Mitscherlich's die Destillation nach einer halben Stunde unterbrochen wurde, der Kolben hierauf 14 Tage lang offen hingestellt und dann die Destillation wiederholt wurde, zeigte sich immer noch das Leuchten. Die Masse enthielt, in 150 g 1,5 mg Phosphor, also $^1/_{100000}$ Phosphor, in 100 g 1 mg.

Am Boden der Flasche, in welcher sich das Destillat ansammelt, findet man Phosphorkügelchen, wenn die Menge des vorhandenen Phosphors nicht sehr gering ist. 150 g einer Masse, welche 2 cg Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichte, um sie als Phosphor zu erkennen [1]). Einen Theil kann man mit Alkohol abwaschen und auf ein Filter bringen; wenn dies an einem warmen Orte getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich. Ein anderer Theil wird unter Wasser in einem gut verschlossenen, am besten einem zugeschmolzenen Röhrchen dem Gerichte übergeben.

In dem Destillate ist phosphorige Säure enthalten. Giebt man demselben starkes Chlorwasser hinzu, und concentrirt man es durch Eindampfen in einem Porzellanschälchen, so resultirt eine Lösung von Phosphorsäure, concentrirt genug, um die Reactionen dieser Säure zu

---

[1]) Nach Untersuchungen von Schifferdecker, welche derselbe auf Veranlassung von Lothar Meyer angestellt hat, erhält man aus je 1,5 bis 2 mg Phosphor bei der Mitscherlich'schen Methode 1 mg im Destillate, wenn man keinen unnöthig grossen Destillirkolben anwendet, und dafür sorgt, dass das Leuchten im Kühlrohre, nicht im Kolben oder der diesen mit dem Kühlrohre verbindenden Röhre, stattfindet, anderen Falls viel weniger.

zeigen. Auch Phosphorkügelchen werden auf diese Weise in Phosphorsäure verwandelt.

Man giebt von der entstandenen Lösung zu Molybdänsäureflüssigkeit[1]), die sich in einer Probirröhre befindet und darin auf etwa 40° C. erwärmt worden ist; die Flüssigkeit färbt sich gelb, und es scheidet sich allmälig der die Phosphorsäure charakterisirende, citrongelbe, pulverige Niederschlag aus (phosphormolybdänsaures Ammon). Man erinnere sich, dass (relativ) viel Phosphorsäure die Reaction nicht giebt; man setze also die fragliche Lösung tropfenweise, nach und nach, der Molybdänflüssigkeit zu.

Einen anderen Theil der Lösung macht man mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch und fügt dann einige Tropfen Magnesiamixtur[2]) hinzu; es entsteht der charakteristische, weisse, krystallinische Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium.

Durch vorstehende Reactionen ist das Vorhandensein von phosphoriger Säure und Phosphor im Destillate hinreichend erwiesen; von einer anderweitigen Prüfung desselben wird unten die Rede sein.

Wenn sich bei der Destillation das Leuchten nicht sogleich zeigt, so unterbreche man sie nicht. Enthält die zu untersuchende Masse, die Masse im Kolben, Alkohol (dieser kann z. B. durch geistige Getränke hineingekommen sein), so tritt das Leuchten nicht eher ein, als bis derselbe überdestillirt ist. Alkoholdampf verhindert nämlich das Leuchten. Ebenso hindert Aetherdampf das Leuchten; der Aether destillirt aber noch schneller als Alkohol über. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass sich vorhandener Aether in der zu untersuchenden Masse (er kann durch Medicamente hineingekommen, oder, um die Masse zu conserviren, zugesetzt sein) durch den Geruch zu erkennen geben wird. Auch Terpentinöldampf hindert das Leuchten und zwar fortwährend. Es wird behauptet, dass auch freie Buttersäure das Leuchten hindere, was nach meinen Erfahrungen nicht unter allen Umständen der Fall zu sein scheint[3]). Fettes Oel hindert

---

[1]) 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. 10procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. gegossen, nach längerem Stehen filtrirt. Ich mache hier darauf aufmerksam, dass selbst sogenanntes schwedisches Filtrirpapier nicht immer frei von Phosphaten ist. Es ist dann die Ursache, dass beim Filtriren der Molybdänflüssigkeit diese anfänglich trübe durch das Filter geht. Solches Papier muss durch Behandlung mit ganz verdünnter Salpetersäure von den phosphorsauren Salzen und schliesslich durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit werden.

[2]) 1 Thl. schwefelsaures Magnesium und 1 Thl. Salmiak gemeinschaftlich in 8 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit vermischt, nach einigen Tagen filtrirt.

[3]) Roussin giebt an, dass bei der Destillation eines phosphorhaltigen, mit Zucker und Butterbrot versetzten Milchkaffees das Leuchten ausgeblieben sei; dasselbe sei jedoch eingetreten, nachdem die freie Säure durch

es nicht; man kann deshalb bei der Destillation einige Tropfen davon zusetzen, um die Schaumbildung zu mässigen. Faules Blut hindert es ebenfalls nicht (Fresenius und Neubauer). Das Leuchten ist ein so schönes Erkennungsmittel, ja unter Umständen das einzige, welches unanfechtbar die Gegenwart von Phosphor beweist (siehe unten), dass ich die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure, um es, nämlich die Oxydation des Phosphors, zu hindern, nicht empfehlen kann. Auch wird es in der Mehrzahl der Fälle gleichgültig sein, ob das Destillat Phosphor oder phosphorige Säure enthält. Dass das Destillat, wie angegeben, untersucht wird, auch wenn sich das Leuchten nicht zeigte, versteht sich von selbst.

Für alle Fälle ist es zweckmässig, das Destillat nicht in einer einzigen Vorlageflasche zu sammeln, sondern die Flasche, nachdem einige Gramme überdestillirt sind, gegen eine andere zu vertauschen. In diesem ersten Destillate lassen sich dann flüchtige riechende Körper, wie Alkohol, Aether, auch Chloroform, durch den Geruch erkennen, und hier ist auch die Blausäure zu suchen.

Da Phosphorhölzchen neben Phosphor stets Stoffe enthalten, welche bei der Destillation auf denselben oxydirend einwirken können (Braunstein, Mennige, chromsaures Kalium u. a. m.), so empfiehlt es sich in solchen Fällen, wo man vermuthet, dass der Phosphorgehalt der Objecte von Zündhölzchen herrühre, die Destillation derselben unter Zusatz eines reducirend wirkenden Körpers vorzunehmen. Hager empfiehlt zu dem Zwecke einen Zusatz von Eisenvitriol.

Ehe Mitscherlich's Verfahren zur Auffindung des Phosphors bekannt war, wurde zu demselben Zweck ein von Lipowitz ersonnenes Verfahren benutzt. Es gründet sich darauf, dass Schwefel, wenn man ihn mit phosphorhaltigen Massen erhitzt, aus diesen den Phosphor aufnimmt, und dass dieser in dem Schwefel leicht zu erkennen und nachzuweisen ist. Macht man den Versuch in einer Retorte, so riecht häufig das Uebergegangene nach Phosphor, und es lässt sich auch darin der Phosphor mit Sicherheit erkennen.

Man operirt, nach Lipowitz, auf folgende Weise. Die zu untersuchenden Massen werden mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in eine Retorte gebracht. Man wirft dann einige Stückchen Schwefel ein und beginnt, nach lose angelegter Vorlage, die gut gekühlt wird, die Destillation. Nach ungefähr halbstündigem Kochen unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird auf die Weise, wie

---

Kaliumcarbonat abgesättigt worden. Ich habe wiederholt Phosphor mit Wasser, welches verhältnissmässig viel freie Buttersäure enthielt, destillirt und vom Beginn der Destillation an das Leuchten wahrgenommen. Nach Beobachtungen von Schwanert sollen jedoch lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, ja selbst unlösliche Verbindungen dieser Metalle, z. B. Bleisulfat, Chlorsilber, wenn die Menge derselben gegen die des Phosphors überwiegt, das Leuchten verhindern.

es S. 18 angegeben, untersucht, nämlich mit Chlorwasser verdampft und die zurückbleibende Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft.

Der Rückstand von der Destillation wird, nach dem Erkalten, aus der Retorte gebracht, die Schwefelstückchen werden herausgelesen und abgespült. Erwärmt man dieselben in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so leuchten sie, wenn sie Phosphor enthalten; behandelt man dieselben mit rauchender Salpetersäure, so resultirt eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure nachweisen lässt. Einige der Schwefelstückchen kann man in einem Glasröhrchen mit Wasser übergiessen, die Röhre verkorken oder zuschmelzen und dem chemischen Gutachten beifügen. Bei längerem Aufbewahren geht zwar das Leuchtvermögen verloren, aber im Wasser ist doch die Phosphorsäure zu erkennen.

Lipowitz vermochte durch sein Verfahren $^1/_{140000}$ Phosphor in einer Speise mit Sicherheit nachzuweisen, und selbst wenn das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure enthielt, liess sich der Phosphor in dem Schwefel noch auffinden.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass sich dies Verfahren zur Auffindung des Phosphors auch mit der Untersuchung auf Blausäure verbinden lässt. Die Blausäure geht bei der Destillation zuerst über, man wechselt die Vorlage, sobald sie die zur Prüfung auf Blausäure erforderliche Menge Destillat enthält.

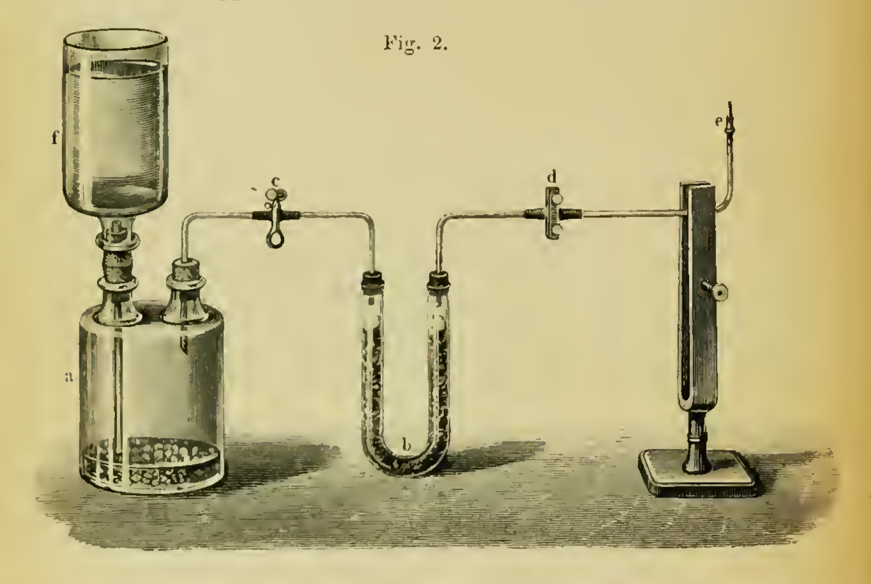
Mulder schlägt vor, das Verfahren von Lipowitz mit dem von Mitscherlich zu verbinden. Man soll nach ihm die Masse in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade bei 50° C. mit rundlichen Stückchen Schwefel digeriren (unter öfterem Bewegen, O.) und dann die Schwefelstückchen in dem Apparate von Mitscherlich behandeln, also mit Wasser in dem Kolben des Apparats erhitzen. Für das Zweckmässigste hält er es, in die auf Phosphor zu untersuchende Masse weichen Schwefel, an dünnen Platindrähten befestigt, zu bringen, diese von Zeit zu Zeit herauszunehmen und den Schwefel durch Erwärmen in einem Porzellanschälchen, im Wasserbade, auf Phosphorgehalt zu untersuchen. Es ist klar, dass die Digestion mit Schwefel in einer Retorte vorgenommen werden muss, wenn man zugleich auf Blausäure untersuchen will.

In neuerer Zeit hat ein von Dusart und Blondlot aufgefundenes Verfahren, sehr kleine Mengen von Phosphor nachzuweisen, viel Aufsehen erregt. Giebt man nämlich in einen Entwickelungsapparat, der Wasserstoffgas liefert, und aus welchem das Gas durch eine mit Platinspitze versehene Röhre ausströmt und angezündet mit farbloser Flamme verbrennt, ein wenig Phosphor, oder ein wenig von gewissen Phosphorverbindungen, z. B. phosphorige Säure, Phosphorsilber, so erhält die Wasserstoffgasflamme im Innern einen prächtig grünen Kegel, und drückt man ein Porzellanschälchen in die Flamme, so schimmert diese smaragdgrün.

Zum Gelingen des Versuchs ist die Platinspitze (sie kann einem Löthrohre entnommen, aber auch aus einem Stückchen Platinblech durch geeignetes Zusammenrollen hergestellt werden) unerlässlich; von Glas erhält die Flamme die gelbe Färbung, welche Natriumverbindungen ihr ertheilen. Unterhalb der Spitze muss die Röhre gekühlt werden; man umwickelt sie mit Baumwolle oder Papier und befeuchtet diese. Die Färbung ist nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar.

Fresenius und Neubauer empfehlen für den Versuch den Fig. 2 abgebildeten Apparat, welcher mit dem von Blondlot vorgeschlage-

Fig. 2.



nen im Wesentlichen übereinstimmt. Die zweihalsige Entwickelungsflasche *a*, in welche reines phosphorfreies Zink, gekörnt oder in zerbrochenen Stangen, gegeben ist, steht mittelst eines durchbohrten Pfropfens (am besten von Kautschuk) mit dem Reservoir *f* (einer Flasche, deren Boden abgesprengt ist) in Verbindung[1]. Ehe man in der zweiten Mündung der Entwickelungsflasche die Gasableitungsröhre befestigt, giesst man verdünnte reine Schwefelsäure in die Flasche. Nachdem die Ableitungsröhre aufgesetzt ist, wird mit derselben der übrige Theil des Apparates, nämlich die U-förmige Röhre *b* und die Ausströmröhre *de*, verbunden. Die U-förmige Röhre enthält Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Kalilauge befeuchtet sind, um even-

[1]) Anstatt des oben abgebildeten Entwickelungsapparates kann man auch den bei der Ausmittelung des Arsens nach der Methode von Fresenius und Babo (s. u.) abgebildeten Entwickelungsapparat *a b* benutzen.

tuell Schwefelwasserstoffgas zurückzuhalten[1]). Der Quetschhahn *c* ist ein gewöhnlicher, der Quetschhahn *d* ein Schraubenquetschhahn. Die Spitze *e* der Röhre ist, wie oben gesagt, von Platin und wird durch befeuchtete Baumwolle gekühlt.

Hat die Gasentwickelung, bei geöffnetem Quetschhahn, kurze Zeit gedauert, so schliesst man den Quetschhahn *d*, bis die Flüssigkeit aus der Flasche *a* in das Reservoir *f* getrieben ist. Dann schraubt man *d* zu, öffnet *c* und regulirt nun *d* durch Aufschrauben so, dass das ausströmende Gas eine passende Flamme giebt. Erscheint die Flamme an einem dunklen Ort farblos und zeigt sich kein grünes Leuchten, wenn man Porzellan in dieselbe hält, sie durch Porzellan abkühlt, so ist das Wasserstoffgas rein. Man wiederholt zweckmässig den Versuch noch einmal, das heisst, lässt noch einmal die Flasche *a* mit Gas sich füllen und das Gas ausströmen[2]).

Die auf Phosphor zu untersuchenden Massen unmittelbar in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen, ist unzulässig. Abgesehen davon, dass eine weitere Untersuchung derselben kaum noch möglich wäre, und dass die Gasentwickelung unter starkem Schäumen erfolgen würde, verhindern viele organische Stoffe das Auftreten der Färbung der Flamme. Vortrefflich geeignet ist das bei Mitscherlich's Verfahren erhaltene Destillat, nur muss es frei sein von Alkohol und Aether, weil diese die Grünfärbung der Flamme ebenfalls hindern. Eventuell muss man also von dem Theile des Destillats verwenden, der in einer späteren Periode der Destillation übergegangen ist. Man giesst das Destillat in *f* und spült es sorgfältig nach *a*. Dann lässt man *a* sich mit Gas füllen, natürlich bei geschlossenem Quetschhahn *c*, öffnet hierauf diesen und zündet das Gas an. Ist die erste Füllung für den Versuch verbraucht, so schliesst man den Quetschhahn, damit sich von Neuem Gas in *a* ansammle. Das Destillat, welches Fresenius und Neubauer aus einem Gemische von 200 g Wasser und faulendem Blute, dem 1 mg Phosphor zugesetzt war, erhielten, ertheilte dem Gase von zwei Füllungen der Entwickelungsflasche, zu 400 cbcm, die Eigenschaft, die Phosphorreaction ganz intensiv zu geben, und selbst nach der dritten Füllung war die Reaction noch deutlich[3]).

Sehr schön wird die fragliche Reaction durch Phosphorsilber hervorgerufen, und da ein Gas, welches Phosphordampf enthält, aus einer

---

[1]) Schwefelwasserstoff verleiht der Flamme eine intensiv blaue Färbung und diese kann die Phosphorreaction stören, ja ganz verdecken.

[2]) Diese Prüfung der Materialien auf ihre Reinheit ist unerlässlich. Selbst das „*Zincum purum*" des Handels enthält nicht selten Phosphor.

[3]) Nach Dalmon soll die Färbung noch deutlicher hervortreten, wenn man über die Wasserstoffflamme, wie bei dem bekannten Versuche der sogenannten chemischen Harmonika, eine enge Glasröhre schiebt. Nach meinen Erfahrungen gewährt diese Modification keine Vortheile vor dem üblichen Verfahren.

Lösung von salpetersaurem Silber Phosphorsilber fällt (S. 14), so hat man darauf das folgende Verfahren zur Nachweisung des Phosphors gegründet.

Man giebt die zu untersuchende, wenn nöthig mit Wasser vermischte und angesäuerte Masse in einen Kolben und schliesst diesen mit einem Korke, durch welchen eine bis auf den Boden des Kolbens hinabreichende Zuleitungsröhre und eine Ableitungsröhre hindurchgehen. Die erstere wird mit einem Apparate, der Kohlensäuregas liefert, in Verbindung gesetzt[1]), die letztere mit zwei Woulf'schen Flaschen, welche mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber beschickt sind. Ist die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt, so erwärmt man ihn im Wasserbade und setzt das Durchleiten eines langsamen Stromes des Gases[2]) stundenlang fort. Vorhandener Phosphor verdampft unoxydirt in dem Gasstrome und scheidet aus der Silberlösung schwarzes Phosphorsilber ab[3]). Die Entstehung eines schwarzen Niederschlages beweist begreiflich noch nicht das Vorhandensein von Phosphor, der Niederschlag kann durch andere reducirende Stoffe oder durch Schwefelwasserstoff veranlasst sein. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus, spült ihn mit Wasser in das Reservoir *f* des obigen Apparates (Fig. 2), sorgt dafür, dass er in die Entwickelungsflasche *a* gelange und operirt überhaupt so, wie es oben für das Destillat von Mitscherlich's Verfahren angegeben ist. Die kleinste Spur von Phosphorsilber, welche sich in dem schwarzen Niederschlage befindet, ruft die grüne Färbung der Wasserstoffgasflamme hervor. Das Waschwasser von dem Phosphorsilber-Niederschlage enthält Phosphorsäure. Entfernt man aus demselben das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber, so hat man eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure durch die oben angegebenen Reactionen nachweisen lässt.

Obgleich das zuletzt beschriebene Verfahren der Nachweisung des Phosphors nichts zu wünschen übrig lässt, ist durch dasselbe doch nicht in jedem Falle der Beweis für das Vorhandensein von Phosphor zu erbringen. Selmi hat nämlich nachgewiesen, dass faulende thierische Stoffe (z. B. Gehirn, Eiweiss), ja selbst in Weingeist aufbewahrte menschliche Leichentheile, Phosphorverbindungen enthalten können, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen und in Silberlösung einen Niederschlag erzeugen, der im Dusart-Blondlot'schen Apparate die Phosphorreaction giebt. Im Hinblick auf solche Thatsachen ist unter

---

[1]) Der oben, Fig. 2, abgebildete Gasentwickelungsapparat, natürlich bis *c*, kann dazu benutzt werden. In *a* giebt man Marmor in Stücken, in *f* verdünnte reine Salzsäure.

[2]) Das Gas wird zweckmässig durch Wasser gewaschen.

[3]) Zwei Woulf'sche Flaschen mit der Lösung zu beschicken, empfehle ich, um jede Spur von Phosphor zu fixiren.

Umständen der völlig unantastbare Beweis für das Vorhandensein von Phosphor nur dann als geliefert anzusehen, wenn bei dem Mitscherlich'schen Versuche in der Kühlröhre die leuchtenden Dämpfe beobachtet wurden.

Ist es nicht gelungen, mittelst einer der angegebenen Methoden in den Objecten Phosphor als solchen aufzufinden, so muss man, falls der Verdacht einer Vergiftung mit Phosphor vorliegt, noch den Versuch machen, das erste Oxydationsproduct desselben, die phosphorige Säure, in welche bekanntlich der Phosphor sehr leicht umgewandelt wird, nachzuweisen [1]). Gelingt dieses, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war [2]). Aus dem alleinigen Vorhandensein von Phosphorsäure, des höchsten Oxydationsproductes, kann man in der Regel, wenn man es mit thierischen oder pflanzlichen Stoffen (Speiseüberresten) zu thun hat, nicht den Schluss ziehen, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war, weil bekanntlich in diesen wie in jenen meistens Phosphorsäureverbindungen präexistiren.

Zur Nachweisung der phosphorigen Säure bringt man nach Fresenius und Neubauer einen wässerigen Auszug der Substanzen [3]) in dem Fig. 2 oder unten bei der Besprechung des Verfahrens von Fresenius und Babo zur Reduction des Arsens abgebildeten Gasentwickelungsapparate *af* resp. *ab* mit einem Gemische aus reinem (phosphorfreiem) Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure zusammen, leitet das entweichende Gas, welches, wenn phosphorige Säure vorhanden ist, Phosphorwasserstoffgas enthält, in eine neutrale wässerige Auflösung von salpetersaurem Silber [4]), und prüft den eventuell entstehenden schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber nach der Methode von Dusart und Blondlot, wie oben angegeben worden ist. Es mag zum Ueber-

---

[1]) Nach neueren Beobachtungen von Fischer und Müller, sowie von Elvers scheint übrigens der Phosphor im thierischen Körper sich weit langsamer völlig in phosphorige Säure und Phosphorsäure zu verwandeln, als man nach seiner leichten Oxydirbarkeit ausserhalb desselben annehmen sollte. Erstere vergifteten drei Meerschweinchen mit je 0,023 g Phosphor, vergruben die Thiere und konnten in zweien von ihnen, welche nach Ablauf von vier resp. acht Wochen exhumirt wurden, mittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens noch Phosphor, in dem dritten nach Ablauf eines Vierteljahres wenigstens noch phosphorige Säure nachweisen. Elvers hat auch von einem Falle berichtet, wo Phosphor in einer menschlichen Leiche noch acht Wochen nach dem Tode nachweisbar war.

[2]) Vorausgesetzt natürlich, dass die Annahme der directen Einführung von phosphoriger Säure ausgeschlossen ist.

[3]) Liegen z. B. Speiseüberreste zur Untersuchung vor, so vermischt man dieselben, erforderlichen Falles, mit Wasser bis zur Herstellung eines dünnen Breies, giebt diesen auf ein leinenes Seihetuch und verwendet die ablaufende Flüssigkeit.

[4]) Dieselbe ist zweckmässig in zwei mit einander verbundenen Woulf'schen Flaschen (S. 24) enthalten.

fluss nochmals hervorgehoben werden, dass die Bildung eines schwarzen Niederschlages in der Silberlösung noch kein Beweis für das Vorhandensein von phosphoriger Säure ist. Eine nachherige Prüfung desselben nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren, mit Zink und Schwefelsäure, ist unerlässlich. Leitet man das aus dem wässerigen Auszuge der Objecte bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure sich entwickelnde Gas durch die U-förmige Röhre *b* (Fig. 2), welche mit Kalilauge durchtränkte Bimssteinstückchen enthält, oder eine mit einer Brechweinsteinlösung beschickte Waschflasche hindurch, ehe man es in die Silberlösung treten lässt, so kann in dieser ein Niederschlag von Schwefelsilber nicht entstehen. Ich bemerke endlich, dass die von dem Phosphorsilber abgehende Flüssigkeit Phosphorsäure enthält (S. 24)[1]).

Die Blausäure kann mit eben so grosser Sicherheit nachgewiesen werden, wie der Phosphor. Sie geht, wie oben gesagt, bei der Destil-

---

[1]) Ein anderes Verfahren zur Nachweisung kleiner Mengen von phosphoriger Säure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen fehlt leider noch. Durch das in Rede stehende Verfahren werden den Objecten grosse Mengen von Schwefelsäure und Zinkvitriol, welche eine etwa noch vorzunehmende Untersuchung auf andere Gifte mindestens erschweren, beigemengt. Es dürfte sich demnach empfehlen, zu dem Versuche der Nachweisung von phosphoriger Säure einen besondern Theil der Untersuchungsobjecte zu verwenden. Auch muss man berücksichtigen, dass (etwa als Medicament genommene) unterphosphorigsaure Salze mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoffgas entwickeln, und dass, wenn die oben (S. 24) erwähnten Angaben von Selmi richtig sind, bei der Fäulniss thierischer und pflanzlicher Substanzen, denen kein Phosphor zugeführt wurde, sich wohl auch Stoffe bilden können, welche durch Wasserstoff in Phosphorwasserstoff übergeführt werden. Phosphorsäure wird nach meinen Erfahrungen durch Zink und Schwefelsäure nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt. Wenn Herapath behauptet, dass Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure ein Gas liefern, welches in Silberlösung einen phosphorhaltigen Niederschlag hervorbringe, so glaube ich annehmen zu können, dass Herapath zu seinen Versuchen ein phosphorhaltiges Zink benutzte, und Dragendorff hat mir beigestimmt. Es hat seine Schwierigkeiten, ein völlig phosphorfreies Zink zu bekommen. Es kann auch — auf diese Möglichkeit hat Dragendorff hingewiesen — in den von Herapath angewandten Materialien Arsen enthalten gewesen sein und zur Entstehung des Niederschlages in der Silberlösung Veranlassung gegeben haben. Arsenwasserstoff reducirt nämlich aus einer Lösung von salpetersaurem Silber schwarzes metallisches Silber (siehe unter Ausmittelung des Arsen). — Es mag hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei einer gemuthmaassten Phosphorvergiftung eventuell auch der Harn in den Bereich der Untersuchung hineinzuziehen ist. Harn von mit Phosphor Vergifteten entwickelt nach Beobachtungen von Selmi und Anderen mit Zink und Schwefelsäure ein Gas, welches — nachdem es zweckmässig durch Brechweinsteinlösung vom Schwefelwasserstoff befreit ist — in Silberlösung einen Niederschlag hervorruft, der im Dusart-Blondlot'schen Apparate die grüne Flammenfärbung erzeugt.

lation schon im Anfange zum grössten Theil über, und ist nicht zu wenig davon im Destillate enthalten, so kann das Destillat Bittermandelgeruch zeigen. Indess ist das Fehlen dieses Geruches keineswegs ein Beweis, dass Blausäure nicht zugegen; der Geruch der Säure kann z. B. durch einen fauligen Geruch ganz verdeckt werden.

Um zu ermitteln, ob in dem Destillate Blausäure vorhanden, giebt man zu einem Theile desselben (des zuerst übergegangenen) in einem Probirgläschen einige Tropfen reiner Kalilauge oder Natronlauge [1]), setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und rührt tüchtig durch, so dass sich der entstandene Niederschlag dunkel färbt. Nunmehr fügt man tropfenweise Salzsäure zu, bis zur sauren Reaction. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst, oder, wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, entsteht eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Die Reaction ist ebenso empfindlich als charakteristisch. Wie sie zu Stande kommt, leuchtet ein. Beim Zusammentreffen von Blausäure, Kalilauge und Eisenvitriol bildet sich Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), und rührt man tüchtig um, so verwandelt sich das überschüssige Eisenhydroxydul in Eisenhydroxyduloxyd. Setzt man nun Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so fällt das Blutlaugensalz aus der entstandenen Eisenchloridlösung Berlinerblau. Man kann auch mit der Eisenvitriollösung zugleich ein wenig Eisenchloridlösung zugeben, oder mit der Salzsäure ein wenig davon zufügen. Ich rathe davon ab, die blausäurehaltige Flüssigkeit mit der Alkalilauge und dem Eisenvitriol zu erwärmen, um die Bildung von Blutlaugensalz zu fördern; der Niederschlag wird dann zu krystallinischem Eisenoxyduloxyd, das sich beim Zusatz von Salzsäure nicht leicht löst. Auch vermeide man einen zu grossen Ueberschuss von Alkalilauge und von Eisensalz. Selmi behauptet, dass beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenhydroxyd Bildung von rothem Blutlaugensalz einträte.

Einen anderen Theil des Destillats vermischt man mit wenigen Tropfen schwacher Kalilauge oder Natronlauge, fügt dann gelbes Schwefelammonium [2]) hinzu, erwärmt das Gemisch und verdampft es in einem Porzellanschälchen, bei gelinder Wärme, bis es farblos geworden, oder auch bis zur Trockne. Der Rückstand, eventuell in Wasser gelöst, wird durch die erforderliche Menge Salzsäure schwach

---

[1]) Aus *Kalium carbonicum e tartaro* oder durch Einwirkung eines Stückchens Natrium auf Wasser dargestellt.

[2]) Schwefelammonium nennt man bekanntlich die Lösung von Ammoniumsulfuret oder Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat), welche resultirt, wenn man durch Ammoniakflüssigkeit anhaltend Schwefelwasserstoffgas leitet. Für manche Verwendungen, auch für die obige, ist es erforderlich, ein wenig Schwefel in derselben zu lösen, so dass sie gelb wird, was übrigens bei längerem Aufbewahren von selbst eintritt.

sauer gemacht und nach einigen Minuten Eisenchlorid hinzugegeben; es entsteht eine blutrothe Färbung, wenn Blausäure im Destillat enthalten war (Liebig).

Diese Probe gründet sich darauf, dass Blausäure durch Mehrfach-Schwefelalkalimetalle in Rhodansalze (sulfocyansaure Salze) umgewandelt wird, welche mit Eisenchlorid die Färbung (Eisenrhodanid) geben. Der Zusatz der Kalilauge vor dem des Schwefelammoniums hat den Zweck, die Blausäure in Cyankalium überzuführen, welches mit dem Schwefel des Schwefelammoniums dann Rhodankalium bildet. Wird ohne vorherigen Zusatz von Kali abgedampft, so kann die Blausäure übersehen werden, weil Rhodanammonium, selbst bei der Temperatur des Wasserbades, in bemerkbarer Menge sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt[1]). Es steht natürlich nichts im Wege, die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit unmittelbar mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumpolysulfuret einzudunsten. Man hüte sich dann nur, einen zu grossen Ueberschuss des Sulfurets anzuwenden, berücksichtige, dass dieser sich beim Erwärmen nicht, wie der des Schwefelammoniums, verflüchtigt. Vor dem Zusatz des Eisenchlorids muss die Rhodankaliumlösung durch Salzsäure schwach angesäuert werden und darauf eine Zeit lang stehen bleiben; unterlässt man dieses, so kann die Reaction ausbleiben, weil häufig unterschwefligsaures Salz[2]) vorhanden ist und dieses auf Eisenchlorid reducirend einwirkt. Durch den Zusatz der Salzsäure wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt und auch der störende Einfluss von etwa vorhandenen Salzen flüchtiger Fettsäuren (z. B. Essigsäure), welche, wenn das Destillat aus Organtheilen dargestellt wurde, wohl stets spurenweise vorhanden sein dürften, beseitigt[3]). Die Probe ist ebenfalls sehr charakteristisch und noch empfindlicher, als die auf der Ueberführung der Blausäure in Berlinerblau beruhende Probe; sie hat das Gute, dass man dabei die blausäurehaltige Flüssigkeit concentriren kann. Jedoch hat die Berlinerblauprobe vor der Rhodanprobe den

---

[1]) Eine Thatsache, auf deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen meines Wissens zuerst Almén hingewiesen hat.

[2]) Durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Polysulfuret entstehend.

[3]) Ich habe mehrfach beobachtet, dass in der mit Schwefelammonium eingedunsteten blausäurehaltigen Flüssigkeit auf Zusatz von wenig Eisenchlorid anfangs eine violette, bald wieder verschwindende Färbung eintrat. Dieses ist die Unterschwefligsäurereaction. Auf Zusatz von mehr Eisenchlorid entstand dann die Rhodanreaction. Man sei deshalb nicht zu sparsam mit dem Eisenchlorid. Auch warne ich vor der Anwendung eines zu alten Schwefelammoniums, weil dieses oft beträchtliche Mengen von Unterschwefligsäuresalz enthält. Am zweckmässigsten scheint es mir, das gelbe Schwefelammonium vor dem Versuche durch Auflösen von wenig Schwefel in farblosem Schwefelammonium darzustellen.

grossen Vorzug, dass man bei ihr die Blausäure in Form einer sehr beständigen Verbindung erhält, die man dem Gerichte als *corpus delicti* übergeben kann, und aus welcher sich mit Leichtigkeit Blausäure regeneriren lässt[1]), was bei der Rhodanprobe nicht der Fall ist.

Alle übrigen Erkennungsmittel der Blausäure stehen den genannten nach.

Lassaigne empfiehlt, dem Destillate (natürlich einem Theile) zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zuzusetzen und dann mit Salzsäure schwach anzusäuern. Kam Blausäure in dem Destillate vor, so bleibt jetzt weisses Kupfercyanür ungelöst; im Gegentheil löst sich der Niederschlag vollständig in Salzsäure, weil er dann nur aus Kupferhydroxyd besteht. Jodwasserstoffsäure giebt eine ähnliche Reaction, ist aber leicht durch Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff und einen Tropfen rother Salpetersäure davon zu unterscheiden.

Weil in dem Destillate Salzsäure enthalten sein kann, so lässt sich salpetersaures Silber nicht ohne Weiteres benutzen, um Blausäure in demselben nachzuweisen. Wenn man aber das Destillat aus einer kleinen Retorte über gepulverten Borax oder gefälltes kohlensaures Calcium rectifieirt, so erhält man eine von Salzsäure freie Flüssigkeit, in welcher salpetersaures Silber, durch Erzeugung eines weissen, käsigen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlags, das Vorhandensein von Blausäure darthut. Die Salzsäure, nicht aber die Blausäure, wird nämlich bei der Rectification von dem Borax oder kohlensaurem Calcium gebunden.

Soll die Blausäure quantitativ bestimmt werden, so kann man das in einem spitz zugehenden Probirglase gesammelte Cyansilber sich absetzen lassen, durch Aufgiessen von Wasser auswaschen, dann in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, in diesem bei 100° C. gut austrocknen und wägen.

Hat man nur auf Blausäure zu untersuchen, nicht auf Phosphor Rücksicht zu nehmen, so kann man die zu untersuchende Masse, mit Wasser bis zur Verflüssigung verdünnt und bis zur eben bemerkbaren sauren Reaction angesäuert, wenn sie nicht dünn genug für die Destillation sein und nicht schon sauer reagiren sollte, in eine tubulirte Retorte geben, eine kleine mit Wasser ausgeschwenkte Vorlage vorlegen und einige Gramme abdestilliren. Die Destillation geschieht dann zweckmässig aus dem Wasserbade oder Dampfbade, oder mittelst durchgeleiteten Wasserdampfes (s. oben). Der obige Destillirapparat (Fig. 1)

---

[1]) Durch Kochen des in Wasser suspendirten Berlinerblaues mit Kalilauge resultirt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eine Lösung von Ferrocyankalium, durch Kochen mit gefälltem Quecksilberoxyd (ebenfalls unter Abscheidung von Eisenhydroxyd) eine Lösung von Quecksilbercyanid, woraus sich dann Blausäure entwickeln lässt.

ist aber auch für den fraglichen Fall empfehlenswerth. Man verbindet dann die Retorte mittelst einer passend gebogenen kurzen Glasröhre und durchbohrter Körke mit der Röhre *dd* des Liebig'schen Kühlers, welcher, wie bei Destillationen üblich, schräg nach abwärts gerichtet ist[1]).

Unter Umständen kann es zweckmässig sein, von der Untersuchung auf Phosphor, die Untersuchung auf Blausäure zu trennen, nämlich zuerst die Destillation aus dem Wasserbade, behufs der Prüfung des Destillats auf Blausäure, und dann die Destillation in dem Mitscherlich'schen Apparate auszuführen.

Nach den im Vorigen beschriebenen Methoden erhält man in dem Destillate nicht nur die Blausäure, welche in freiem Zustande in den Objecten enthalten ist, sondern auch die in Form von Cyankalium oder Cyannatrium darin vorhandene. Ist die Blausäure in Form von Quecksilbercyanid vorhanden, einem Salze, welches mindestens wegen seines Gehaltes an Quecksilber zu den giftigen gezählt werden muss, so resultirt ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat. Schon bei ganz gelindem Erwärmen einer wässerigen, mit Weinsäure versetzten Auflösung von Quecksilbercyanid wird bald eine durch Guajakkupferpapier nachweisbare Menge von Blausäure in Freiheit gesetzt, und in dem Destillate einer weinsauren Lösung des Salzes lässt sich die Gegenwart von Blausäure auch mittelst der Rhodanreaction, ja sogar durch Ueberführung in Berlinerblau, nachweisen, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe. Weit grössere Mengen von Blausäure treten in dem Destillate auf, wenn die Objecte zugleich Chlornatrium enthalten, wie dies bei Speisen und Mageninhalte meistens der Fall sein wird. Die Gegenwart von Kochsalz befördert nämlich ganz wesentlich die Zersetzung des Cyanquecksilbers durch die Säure, worauf Plagge zuerst aufmerksam gemacht hat. Wendet man, bei im Uebrigen gleichen Versuchsbedingungen, statt der Weinsäure Oxalsäure an, und nimmt die Destillation unter lebhaftem Sieden vor, so geht nach Plagge, dessen Angaben ich auch in dieser Beziehung als zutreffend gefunden habe, die Zersetzung noch weiter. Da nun ein Zusatz einer kleinen Menge von reinem Kochsalz in keiner Hinsicht schädlich wirken kann, und auch der Substitution von Oxalsäure an Stelle der Weinsäure wesentliche Bedenken nicht entgegenstehen, so empfehle ich, im Falle des Verdachtes einer Vergiftung mit Cyanquecksilber, die Objecte nach Hinzufügen von etwas Chlornatrium mit Oxalsäure anzusäuern und die Destillation über freiem Feuer oder aus dem Paraffinbade vorzunehmen. Aus den

---

[1]) Es ist neuerdings von mehreren Seiten behauptet worden, dass die Blausäure nicht immer leicht mit den Wasserdämpfen überginge. So sollen z. B. die Muskeln die Verbindung mit einer gewissen Hartnäckigkeit zurückhalten. Unter Umständen setze man demnach die Destillation lange genug fort, namentlich wenn auch die quantitative Bestimmung der Säure gefordert wird.

zu technischen Zwecken dienenden Doppelcyanüren, dem Kaliumgoldcyanid und Kaliumsilbercyanid, wird wenigstens derjenige Theil der Blausäure, welcher in diesen Doppelsalzen an Kalium gebunden ist, bei der Destillation freigemacht.

Bei einer Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl [1]) oder bitteren Mandeln geht neben der Blausäure auch das Bittermandelöl über, namentlich, wenn die Destillation unter lebhaftem Sieden erfolgt. Das Destillat erscheint dann milchig trübe oder enthält das ätherische Oel — bei grösserem Gehalt an diesem — in Form von Tröpfchen. Schüttelt man das Destillat mit Aether, so geht das Oel in denselben über (NB. auch Blausäure!) und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung in einem Uhrschälchen oder Porzellanschälchen als öliger Tropfen zurück. Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Bittermandelöl ist, kann man einen Theil desselben (eventuell die ganze Menge) in einem Kölbchen von angemessener Grösse, am sogenannten Rückflusskühler (ein langes, mittelst eines Korkes aufgesetztes Glasrohr erfüllt den Zweck), mit einer durch Schwefelsäure stark sauer gemachten, gesättigten wässerigen Lösung von rothem chromsaurem Kalium gelinde erwärmen, wodurch das Bittermandelöl in Benzoesäure umgewandelt wird. Diese lässt sich entweder von dem Oxydationsgemisch mit den Wasserdämpfen abdestilliren oder ihm durch Schütteln mit Aether entziehen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Säure wird durch Sublimation zwischen zwei Uhrschälchen gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Verbindung: 120° C. [2]).

Es ist der Fall denkbar, dass die zu destillirende Masse gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür), ein bekanntlich

---

[1]) Eine solche hat vor einiger Zeit hier stattgefunden und ist vom Apotheker Dr. Grote constatirt worden.

[2]) Nitrobenzol, welches wegen seines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs an Stelle desselben vielfach angewandt wird und deshalb auch mit ihm verwechselt werden könnte — es wird bekanntlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol dargestellt und führt im Handel den Namen Mirbanöl — unterscheidet sich dadurch vom Bittermandelöl, dass es, in alkoholischer Lösung mit etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, zu Anilin reducirt wird. Diese Base, welche sich der mit Kali übersättigten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entziehen lässt, färbt eine wässerige Lösung von Chlorkalk violett (s. unten). Das Nitrobenzol geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen, wie das Bittermandelöl, über und lässt sich aus dem Destillate durch Aether aufnehmen. Es mag zum Ueberfluss noch gesagt sein, dass, im Falle die zu untersuchenden Objecte nur Nitrobenzol enthalten, der wässerige Theil des aus ihnen dargestellten Destillats Blausäure nicht enthält. Auch wird Nitrobenzol durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit nicht verändert, während Bittermandelöl dadurch in eine sich krystallinisch abscheidende Verbindung übergeführt wird, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder löst.

nicht giftiges Salz, enthielte[1]). In diesem Falle würde ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat resultiren, aber der Schluss, dass eine Vergiftung mit Blausäure oder Cyankalium stattgefunden habe, falsch sein[2]). Da man sich nun vor der Destillation sehr leicht vergewissern kann, dass Blutlaugensalz nicht vorhanden ist, so ist es immer rathsam, dies zu thun. Man giebt eine Probe der zu untersuchenden Masse, wenn nöthig mit Wasser angerührt, auf ein Filter, macht das Filtrat mit Salzsäure bemerkbar sauer und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau, so ist die Abwesenheit von Blutlaugensalz dargethan. In den meisten Fällen wird übrigens schon durch die Gegenwart von eisenhaltigen Substanzen in den Objecten ein Theil jenes Salzes in Berlinerblau übergeführt sein und sich dadurch verrathen (Dragendorff[3]).

Nun ist auch noch der Fall denkbar, und er hat sich vor Kurzem ereignet[4]), dass der fragliche Vorversuch die Gegenwart von Blutlaugensalz erwiesen hätte, dass aber neben diesem zugleich Blausäure oder Cyankalium vorkäme[5]); wie soll man operiren, um dies zu ermitteln?

---

[1]) Dass unter Umständen auch Ferrocyankalium giftig wirken könne, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Volz hat über eine Vergiftung durch das mit Königswasser genossene Salz berichtet, und Sonnenschein erzählte einen Fall, wo der Tod eines Menschen in Folge des gleichzeitigen Genusses von gelbem Blutlaugensalz und Weinstein unter allen Erscheinungen einer Blausäurevergiftung erfolgte.

[2]) Auch das *Zincum ferrocyanatum* der Pharmacopoe gehört zu den nicht giftigen Salzen.

[3]) Ebenso leicht liesse sich die Gegenwart von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid) und entsprechenden Salzen darthun. In diesem Falle würde auf Zusatz einer Eisenoxydulsalzlösung zu der angesäuerten Probe ein blauer Niederschlag von Turnbull's Blau entstehen.

[4]) Denselben haben Ludwig und Mauthner in Nr. 44 der Wiener Medizinischen Blätter vom Jahre 1880 erörtert. Zu der Vergiftung hatte ein Cyankalium gedient, welches sehr beträchtliche Mengen von Ferrocyankalium enthielt. Derartige Sorten von Cyankalium dürften allerdings wohl nur sehr selten im Handel vorkommen.

[5]) Dragendorff hat, was alle Beachtung verdient, auf die Möglichkeit der Entstehung von gelbem Blutlaugensalz aus Cyankalium oder Blausäure in den Untersuchungsobjecten aufmerksam gemacht. Wenn diese nämlich deutlich alkalisch reagiren, so kann sich in ihnen jenes Salz bilden, eben so, wenn in dem eingeführten und nach der Liebig'schen Methode dargestellten Cyankalium Theilchen von metallischem Eisen enthalten sind. Eisenhydroxydul (auch Eisensulfür) giebt bekanntlich mit Cyankalium Ferrocyankalium, und metallisches Eisen erzeugt in einer Lösung von Cyankalium ebenfalls Ferrocyankalium. Nicht immer dürfte jedoch der Chemiker im Stande sein, zu entscheiden, ob das nachgewiesene Blutlaugensalz präexistirte oder in Folge solcher Processe aus Blausäure resp. Cyankalium erst in den Objecten entstand. Sollte sich in dem Falle, über welchen Ludwig und Mauthner berichteten, das Ferrocyankalium nicht erst in der Cyankaliumlösung in Folge der Einwirkung von beigemengtem Eisen gebildet haben können?

Es wurde früher behauptet, dass eine Blutlaugensalz enthaltende Masse, wenn man sie durch eine schwache Säure nur sehr wenig sauer mache, bei der Destillation aus dem Wasserbade keine Blausäure gebe, sobald die Temperatur nicht über 40 bis 50° C. gesteigert werde. Nach Versuchen, die J. Otto anstellen liess, resultirt aber auch unter diesen Umständen ein blausäurehaltiges Destillat, wenn auch nicht gleich zu Anfang der Destillation. Man kann es daher nicht für einen sicheren Beweis des Vorhandenseins von Blausäure und Cyankalium neben Blutlaugensalz gelten lassen, wenn nach der Destillation in angegebener Weise sich Blausäure im Destillate befindet. Weitere, von Almén, Eckmann und auf meine Veranlassung angestellte Versuche haben den bestimmten Beweis geliefert, dass selbst neutrale Lösungen von Ferrocyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch dieselben anhaltend einen Luftstrom leitet, durch die Guajakkupferreaction unverkennbare Spuren von Blausäure ausgeben [1]). Reichlich und schnell findet die Abgabe von Blausäure bei Gegenwart einer freien Säure oder saurem weinsaurem Kalium, und wenn man auf 40 bis 50° C. erwärmt, statt.

Macht man die zu destillirende Masse schwach sauer, neutralisirt die Säure dann wieder mit reinem, gefälltem kohlensaurem Calcium, giebt von diesem noch einen Ueberschuss hinzu und destillirt, bei etwa 50° C. (Thermometer in der Retorte), oder leitet bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom hindurch [2]), so enthält das Destillat nur dann deutlich nachweisbare Mengen von Blausäure, wenn Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz vorhanden ist. Die beim Ansäuern aus dem Blutlaugensalz freigemachte Ferrocyanwasserstoffsäure wird nämlich durch das kohlensaure Calcium neutralisirt, gebunden, nicht aber die freie oder die aus dem Cyankalium frei gemachte Blausäure [3]). Spuren von Blausäure (durch Guajakkupferpapier nach-

---

[1]) 0,5 g reines Ferrocyankalium wurde in 30 g Wasser gelöst, die Lösung in eine Retorte gegeben und ein Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur hindurchgeleitet. Es zeigte sich, dass das Guajakkupferpapier, welches sich in der mit der Retorte verbundenen Vorlage befand, nach einiger Zeit deutlich gebläut wurde. In dem Wasser der Vorlage, welches vor dem Beginne des Versuches mit einem Tropfen Kalilauge versetzt war, konnte jedoch, nachdem der Versuch vier Stunden gewährt hatte, weder mittelst der Rhodanreaction, noch mittelst der Berlinerblaureaction Blausäure unzweifelhaft nachgewiesen werden. Die Lösung von Ferrocyankalium wurde nun mit Weinsäure schwach angesäuert und abermals Luft hindurchgesogen. Das Guajakpapier bläute sich schon nach wenigen Minuten, und nach sechsstündigem Durchleiten des Luftstroms waren in der Flüssigkeit der Vorlage deutliche Spuren von Blausäure sogar mit Hilfe der Berlinerblaureaction nachweisbar.

[2]) Am einfachsten saugt man diesen mittelst der Bunsen'schen oder der Geissler'schen Wasserpumpe hindurch. In die Vorlage gebe man ganz schwache reine Natronlauge.

[3]) Bei der Destillation über freiem Feuer kam etwas Blausäure in das Destillat.

weisbar) gehen allerdings auch unter diesen Umständen, bei Abwesenheit von Blausäure oder Cyankalium, aus dem Ferrocyansäuresalz in das Destillat über, und sie berechtigen deshalb keineswegs zur Annahme einer Blausäurevergiftung [1]). Kohlensaures Natrium anstatt des kohlensauren Calciums zu nehmen, ist unzulässig, da dies auch die Blausäure so bindet, dass im Anfange der Destillation nichts davon übergeht. Später wird das Destillat allerdings etwas blausäurehaltig, in Folge der Zersetzung von entstandenem Cyannatrium (J. Otto).

Eine ganz ausgezeichnete Methode des Nachweises von Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz hat Jaquemin angegeben. Sie gründet sich darauf, dass freie Blausäure von zweifach kohlensaurem Natrium nicht gebunden wird, und dass dieses Salz, weil es sich bekanntlich bereits bei geringer Temperaturerhöhung in einfaches Carbonat und freie Kohlensäure zersetzt, aus einer Lösung von Cyankalium (und ähnlichen, leicht zersetzbaren Cyaniden) schon bei gelindem Erwärmen Blausäure freimacht, hingegen auf eine Lösung von Ferrocyankalium selbst bei Siedhitze ohne alle Wirkung ist.

Man giebt zu der Masse, worin man Blutlaugensalz nachgewiesen hat, eine concentrirte Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium in reichlicher Menge und destillirt auf oben angegebene Weise aus dem Wasserbade, oder zweckmässiger, da eine Zersetzung des Blutlaugensalzes nicht zu befürchten ist, aus dem Paraffinbade oder über freiem Feuer. Um im letzteren Falle einem Ueberspritzen des Retorteninhaltes in die Vorlage vorzubeugen, giebt man dem Retortenhalse eine etwas aufwärts gehende Richtung und verbindet denselben mittelst eines knieförmig gebogenen Glasrohres mit dem auf übliche Weise nach abwärts gerichteten Kühlapparate [2]). Giebt das Destillat, welches man, wenn recht vorsichtig operirt werden soll, in einer mit Wasser oder mit ganz verdünnter Natronlauge benetzten Vorlage sammelt, die bekannten Reactionen auf Blausäure, so ist dadurch bewiesen, dass diese in freiem Zustande oder in Form von Cyankalium und ähnlichen giftigen Verbindungen in den Objecten enthalten war. Die Methode lässt nach meinen Erfahrungen hinsichtlich der Schärfe, mit welcher sie den Nachweis der Blausäure oder giftiger Cyanide bei Gegenwart von Blutlaugensalz gestattet, nichts zu wünschen übrig: der Vorwurf könnte ihr allenfalls gemacht werden, dass dabei den Objecten verhältnissmässig grosse Mengen von Natriumbicarbonat zugesetzt werden müssten, um sicher alle Blausäure der giftigen Cyanide in das Destillat überzutreiben. Ich empfehle deshalb, die Blutlaugen-

---

[1]) Auch im Magen soll nach Almén Ferrocyankalium unter Bildung geringer Mengen von Blausäure zerlegt werden!

[2]) Diese Einrichtung des Apparates empfiehlt sich selbstverständlich auch für den Fall, wo kein Blutlaugensalz vorhanden ist, zum Abdestilliren der Blausäure (S. 29).

salz enthaltende Masse nur mit einer mässigen Menge von saurem kohlensaurem Natrium oder neutralem Natriumcarbonat zu versetzen, und sodann die Destillation unter Durchleiten eines ruhigen Stromes von Kohlensäure, die zweckmässig durch Waschen mit Wasser zu reinigen ist, vorzunehmen. Der Erfolg ist, wovon ich mich mehrfach überzeugt habe, begreiflich dem völlig gleich, welcher sich bei ausschliesslicher Anwendung grösserer Mengen des Bicarbonates ergiebt [1]).

Ein recht befriedigendes Resultat liefert auch die folgende von v. Pöllnitz aufgefundene und später von Dragendorff verbesserte Methode.

Man giebt zu der Blutlaugensalz enthaltenden Masse, nachdem man sie vorher, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, durch Schwefelsäure ganz schwach, aber deutlich sauer gemacht hat, so viel einer Lösung von neutralem Eisenchlorid, als erforderlich ist, um aus dem Blutlaugensalze Berlinerblau zu fällen, filtrirt nach einiger Zeit, wenn sich der Niederschlag vollkommen abgeschieden hat, von diesem ab und destillirt das klare Filtrat aus dem Wasserbade nach Hinzufügung von soviel neutralem weinsaurem Kalium, als erforderlich ist, um alle freie Schwefelsäure sicher an Kalium zu binden. Blutlaugensalz giebt auf diese Weise kein blausäurehaltiges Destillat, weil dieses als Berlinerblau abgeschieden wird; war gleichzeitig Blausäure oder Cyankalium vorhanden, so resultirt ein blausäurehaltiges Destillat [2]). Begreiflich erschwert diese Methode die weitere Untersuchung der Objecte ungemein resp. macht sie unmöglich [3]).

---

[1]) Die Methode ist auch für den Nachweis von Blausäure oder Cyankalium in rothem Blutlaugensalz brauchbar. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass nach Barfoed dieses weniger beständige Salz nach längerem Stehen oder wenn man die Destillation über eine halbe Stunde fortsetzt, ein Destillat giebt, in welchem sich mittelst der Berlinerblaureaction eine Spur von Blausäure nachweisen lässt.

[2]) Die Flüssigkeit, wie v. Pöllnitz ursprünglich empfahl, mit dem Berlinerblau der Destillation zu unterwerfen, ist unzulässig, weil, worauf Dragendorff zuerst hingewiesen hat, in Wasser suspendirtes Berlinerblau bei der Destillation mit Weinsäure bereits bei 40 bis 50° C. geringe Mengen von Blausäure abgiebt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird in reinem Wasser suspendirtes Berlinerblau durch einen Luftstrom unter Bildung von minimalen, aber mittelst des Guajakkupferpapiers deutlich nachweisbaren Mengen von Blausäure zerlegt. — Sollte die Bildung der Blausäure nicht auf einen Gehalt des Berlinerblaues an Ferrocyankalium zurückzuführen sein?

[3]) Die oft aufgestellte Behauptung, dass sich Blausäure unter den normalen, bei der Fäulniss thierischer Stoffe entstehenden Zersetzungsproducten befände, und dass sich die Säure bei gewissen krankhaften Processen im Körper bilde, ist, wie Dragendorff richtig bemerkt, noch nicht exact bewiesen. Dagegen hat Struve behauptet, dass im Leberblute kleine Mengen einer Rhodanverbindung enthalten seien. Es gelang ihm in einem unter vier Fällen, nach Destillation solchen Blutes mit Weinsäure, im Destillate Spuren

Da aus einer Lösung von Cyanquecksilber selbst bei Siedhitze durch doppeltkohlensaures Natrium keine Spur von Blausäure in Freiheit

---

von Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen. Struve hält den Speichel, welcher bekanntlich kleine Mengen von Rhodansalz enthält, für die Quelle dieser Verbindung. Mit dem Speichel soll sie in den Magen und von da im Wege der Aufsaugung in das Blut gelangen. Ich halte es nicht für unmöglich, dass die von Struve gefundene Rhodanwasserstoffsäure nicht im Blute präexistirte, sondern erst *post mortem* bei der Zersetzung von Albuminaten entstand. Dass in faulendem Blute von mit Blausäure Vergifteten (in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff) Rhodanverbindungen entstehen können, dürfte Niemand bezweifeln. Weil normales Blut ein Rhodanwasserstoffsäure enthaltendes Destillat liefern könne, so räth Struve, bei Untersuchungen von Blut auf Blausäure zwei Parallelversuche anzustellen, einmal das Destillat ohne Zusatz von Schwefelammonium einzudampfen und mit Eisenchlorid zu prüfen, das andere Mal nach Zusatz von Schwefelammonium das Eindampfen und die Prüfung vorzunehmen. Bleibt im ersten Falle die Flüssigkeit farblos und färbt sie sich im zweiten Falle, so sei, wie Struve meint, im Blute kein Rhodan enthalten, anderen Falls enthielte das Blut diese Verbindung. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschliessen. Da die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff im Untersuchungsobjecte bei Blausäurevergiftungen Rhodanverbindungen liefern müssen, so spricht der Eintritt der Rhodanreaction in dem ohne Zusatz von Schwefelammonium eingedampften Destillate nicht nur für Rhodan aus dem Speichel, sondern auch für Blausäure. Uebrigens dürfte man bei der Destillation von Blut mit Weinsäure so minimale Mengen von Rhodanwasserstoffsäure erhalten, dass diese in den meisten Fällen bei gerichtlichen Untersuchungen wohl nicht in Betracht kommen werden. Ausserdem hat Kellner in meinem Laboratorium gefunden, dass dieselbe Methode, welche bei Untersuchungen auf Blausäure die Ferrocyanwasserstoffsäure auszuschliessen gestattet, auch die Rhodanwasserstoffsäure zu beseitigen vermag. Wenn man die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann vorsichtig destillirt, so geht Rhodan nicht in das Destillat über. Dragendorff hat (nach einer gütigen brieflichen Mittheilung an mich) auch im Destillate von Menschenblut Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen. Kellner konnte aus ungefähr 300 g frischen menschlichen Blutes (von zwei Enthaupteten) kein Destillat erhalten, in welchem Rhodanwasserstoffsäure nachweisbar war, und ebensowenig gelang ihm der Nachweis dieser Verbindung im Rinder- und Ziegenblute, wovon ansehnliche Quantitäten sowohl in vollkommen frischem Zustande, als auch im Stadium der Fäulniss untersucht wurden. Ich will hier beiläufig bemerken, dass in der im Handel vorkommenden, aus Gaswasser dargestellten Ammoniakflüssigkeit nicht selten geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Rhodanammonium enthalten sind. Man hüte sich deshalb durch die Ammoniakflüssigkeit oder das Schwefelammonium dem zu prüfenden Destillate Rhodan mitzutheilen.

Während der Correctur dieses Bogens lese ich, dass unlängst von Guldensteeden-Egeling auf chemischem Wege nachgewiesen worden ist, dass von einer gewissen Art Tausendfüssler (*Fontaria gracilis*), wenn man sie angreift oder sonst wie reizt, aus bestimmten Hautdrüsen deutlich schon durch den Geruch erkennbare Mengen von Blausäure secernirt werden. Näheres über diese für die in Vorstehendem beregte Frage nicht unwichtige Thatsache

gesetzt wird, so ist begreiflich die oben erörterte Jaquemin'sche Methode für den Nachweis der Blausäure jenes giftigen Cyanides neben Blutlaugensalz nicht brauchbar. Für diesen Fall eignet sich eine im Wesentlichen von Barfoed für den Nachweis von freier Blausäure und giftigen Cyaniden überhaupt, bei Gegenwart von Ferrocyankalium, empfohlene Methode, die darauf fusst, dass Aether einer wässerigen Lösung Blausäure und Quecksilbercyanid, nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyankalium entzieht. Man schüttelt die Blutlaugensalz enthaltende Masse (eventuell nach gehöriger Vorbereitung, durch Verdünnen mit Wasser) oder auch nur den wässerigen Auszug derselben (S. 25), nach Zusatz von etwas Kochsalz und Weinsäure oder Oxalsäure (S. 30), mit Aether, dessen Menge dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben muss, kräftig und anhaltend in einem dickwandigen, am besten cylindrischen Gefässe durch und lässt dann ruhig stehen. Wenn das Gemisch sich in zwei Schichten, eine untere wässerige und obere ätherische, getrennt hat, hebt man letztere mit einer Kautschukpipette ab, wiederholt die Behandlung mit Aether einige Male, fügt zu den vereinigten klaren Aetherauszügen (ich will sie *A* bezeichnen), worin sich das in den Untersuchungsobjecten vorhandene Cyanquecksilber nebst der daraus in Freiheit gesetzten, allerdings nur unbedeutenden Menge Blausäure [1]), sowie begreiflich die etwa von vornherein in den Massen enthaltene freie Blausäure, und auch die, welche aus sonst vorhandenen giftigen Cyanmetallen durch die Weinsäure oder Oxalsäure eliminirt wurde, befinden werden [2]), zur Bindung der Blausäure, eine alkoholische Lösung von Aetzkali bis zur deutlich alkalischen Reaction, destillirt im Wasserbade den Aether und Weingeist ab, und unterwirft den in Wasser aufgenommenen Rückstand (er möge *R* heissen), nach Zusatz von Kochsalz und Weinsäure oder Oxalsäure [3]), einer abermaligen Destillation über freiem Feuer oder aus dem Paraffinbade. Enthält das Destillat Blausäure, so ist dadurch der Beweis für deren Präexistenz oder für das Vorhandensein giftiger, durch Säuren zersetzbarer Cyanide, event. auch von Quecksilbercyanid, in den Untersuchungsobjecten erbracht. Schüttelt man den ätherischen Auszug *A* mit kalihaltigem Wasser, so nimmt dieses die in jenem etwa vorhandene freie Blausäure, als Cyankalium,

---

enthält die im Bd. XI auf S. 468 bis 475 des Archiv für mikroskopische Anatomie befindliche Abhandlung von Max Weber: Ueber eine Cyanwasserstoff bereitende Drüse.

[1]) Säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an, so wird begreiflich die Menge dieser Blausäure eine grössere sein.

[2]) Man berücksichtige, dass eventuell auch andere giftige Stoffe, z. B. Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, sowie Fett und harzige Stoffe in den Aether eingehen können (siehe unter Ausmittelung der Alkaloide).

[3]) Sollte sich bei dem Uebersättigen etwas abscheiden, z. B. Fett oder Fettsäuren, so entferne man dieses, bevor man destillirt.

auf, welches dann auf bekannte Weise nachgewiesen werden kann, und leitet man Schwefelwasserstoffgas in die saure Lösung, die bei Aufnahme des Rückstandes *R* in schwefelsäurehaltigem Wasser u. s. w. resultirt, so wird das etwa darin enthaltene Quecksilbercyanid, unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, zersetzt und es entsteht eine wässerige Lösung von Blausäure, die, falls sie nicht unmittelbar zum Nachweise der Blausäure geeignet sein sollte, durch nochmalige Destillation, am zweckmässigsten über kohlensaurem Calcium (S. 29), eine dazu taugliche Flüssigkeit geben wird. Noch einfacher könnte man die wässerige Lösung von *R* mit Schwefelammonium fällen, wobei sich unter Abscheidung von Schwefelquecksilber eine Lösung von Rhodanammonium ergeben würde.

Für den kaum denkbaren Fall, dass, wenn Blutlaugensalz in der zu untersuchenden Masse vorhanden wäre, man auf Blausäure und Cyankalium und dann auch noch auf Phosphor zu untersuchen hätte, erscheint nach Vorigem der folgende Weg als der beste. Man säuert schwach an, setzt dann hinreichend kohlensaures Calcium zu und destillirt aus dem Wasserbade, bei 40 bis 50° C., eine kleine Menge ab. In diesem Destillate ist die Blausäure zu suchen. Der Rückstand von der Destillation wird wieder angesäuert und nun nach dem Verfahren von Mitscherlich destillirt.

Nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure finden sich Körnchen von Fliegenstein, auch wohl noch von weissem Arsenik, welche etwa in den untersuchten Massen vorhanden waren, unverändert. Sie liegen am Boden des Kolbens oder der Retorte und werden gesammelt (Seite 10).

Untersuchung auf Alkaloide.

Vergiftungen durch giftige Alkaloide kommen nicht häufig vor, theils weil diese Gifte dem grösseren Publikum wenig bekannt und schwierig zugänglich sind, theils weil Diejenigen, die ihre Wirkungen kennen und denen sie zu Gebote stehen, sie in der Regel nicht zur Selbstvergiftung benutzen. Diesen ist nämlich auch die Blausäure zur Hand, oder sie können sich dies Gift verschaffen, das den Tod schneller und unter geringeren Martern herbeiführt. In dem Falle, wo daran gelegen ist, den Verdacht einer Selbstvergiftung nicht aufkommen zu lassen oder es doch höchst schwierig, wenn nicht unmöglich zu machen, eine Selbstvergiftung zu constatiren (Lebensversicherung!), sind diejenigen Alkaloide ganz an ihrem Platze, deren sichere Nachweisung dem Chemiker kaum gelingt. Diese Alkaloide sind deshalb auch höchst gefährliche Waffen für das Verbrechen des Giftmordes, und würden noch weit gefährlichere sein, wenn ihr Geschmack nicht oft die Anwendung erschwerte. Was vorstehend für die Alkaloide gesagt ist, gilt auch für diejenigen Pflanzenstoffe, welche, obgleich keine Alkaloide, doch hinsichtlich ihrer Wirkung den giftigen Alkaloiden gleichen, so für das Pikrotoxin, Digitalin und ebenfalls für das Cantharidin, den giftigen, blasenziehenden Bestandtheil der spanischen Fliegen.

Mit den Präparaten aus Pflanzensubstanzen, welche ihre giftige Wirkung Alkaloiden oder den genannten, ähnlich wirkenden Stoffen verdanken, verhält es sich im Allgemeinen nicht anders; sie sind zu wenig gekannt, zu schwierig zugänglich, und der Geschmack ist meistens noch auffallender.

Dass aber die Aufsuchung der fraglichen Gifte Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung werden kann, dafür giebt es hinreichende Beweise. Man erinnere sich, dass ein englischer Arzt (Palmer) Strychnin, ein französischer (de la Pommerais) Digitalin, ein deutscher (Jahn) Coniin zum Verbrechen des Giftmordes benutzte. In Berlin starben vier Personen an dem Genusse von *Tinctura Colchici*, die sie aus dem Hause eines Arztes gestohlen und für bitteren Branntwein gehalten

hatten. Hier in Braunschweig mischte ein Dienstmädchen Krähenaugenpulver (*Pulvis seminis Strychni*) der Sauce bei, die zum Aufwärmen von Rinderbraten diente; natürlich blieb es nur bei dem Versuche der Vergiftung, da der bittere Geschmack des Bratens es unmöglich machte, ihn zu verspeisen. Eine Vergiftung mit Strychnin hat erst kürzlich hier stattgefunden. In Folge einer Wette wurde von einem Knaben Tabackssauce getrunken und dadurch Vergiftung herbeigeführt.

Es ist wahr, dass wir für die meisten giftigen Alkaloide, in reinem Zustande, höchst charakteristische chemische Erkennungsmittel besitzen, nicht weniger charakteristische als für die Blausäure, für Phosphor und andere anorganische Gifte — ich werde unten den Beweis dafür liefern — aber die Abscheidung höchst kleiner Mengen derselben aus Speisen, Contentis u. s. w. in möglichst reinem Zustande erfordert einen sachkundigen, verständigen Arbeiter. Die Abscheidung in möglichst reinem Zustande, welche noch durch die verhältnissmässig geringe Widerstandsfähigkeit einiger jener Stoffe gegenüber chemischen Agentien erschwert wird, ist aber durchaus nothwendig, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe, die Erkennungsmittel trügerisch machen kann. Die erfolgreiche Prüfung mit den Erkennungsmitteln gelingt nur einer Hand, welche geübt ist, mit kleinsten Mengen Substanz zu arbeiten.

Zur Ermittelung der giftigen Wirkung des abgeschiedenen organischen Gifts, die begreiflich von der grössten Wichtigkeit ist, und deshalb zur Feststellung der Natur des fraglichen Gifts neben den chemischen Erkennungsmitteln mit Vortheil benutzt werden kann, genügt gewöhnlich die bei der Untersuchung resultirende Menge nicht, und in Bezug auf das allgemeine chemische Verhalten gleichen sich die Alkaloide.

Für das Atropin kommt die pupillenerweiternde Wirkung, für das Cantharidin seine blasenziehende Wirkung zu statten; für Pikrotoxin, Digitalin und Cantharidin, dass sie sich bei der Untersuchung an einem anderen Orte finden, als die Alkaloide, das Colchicin ausgenommen.

In der Regel ist glücklicher Weise die Lage der Dinge bei Vergiftungen mit unseren fraglichen Giften der Art, dass über die Natur des Gifts schon vor der chemischen Untersuchung ein Zweifel nicht obwaltet, und die chemische Untersuchung hat dann nur darzuthun, dass das Gift im Körper u. s. w. wirklich vorhanden war. Deshalb ist die chemische Untersuchung hier oft mehr von wissenschaftlichem Interesse als von praktischer Bedeutung. In der Affaire Bocarmé (Belgien) wusste man, dass der Mörder (Graf Bocarmé) sich mit der Bereitung von Nicotin befasst hatte — er hatte Chemie studirt, um die Darstellung des Alkaloids zu lernen — und, so viel mir bekannt, wurde auch noch von dem Gifte in einer Flasche gefunden. Das Gift war gewaltsam eingegossen worden. In der Affaire Jahn (Anhalt-Dessau) wurden ebenfalls, wenn ich nicht irre, Ueberreste des Coniins in einer Flasche aufgefunden. Auch

die oben erwähnte Vergiftung durch *Tinctura Colchici* war schon vor der chemischen Untersuchung so gut wie zweifellos erwiesen; bei dem Versuche der Vergiftung mit Krähenaugen wurden Ueberreste des Pulvers gefunden und Körnchen des Pulvers in der Speise erkannt. Kommen Vergiftungen durch Verwechselungen vor, so fehlt es an Fingerzeigen dafür nicht, und meistens ist noch von dem Gifte vorhanden oder es wird in Substanz in dem Magen u. s. w. angetroffen. Hierher gehören z. B. die Verwechselungen des Schierlings (*Conium maculatum*) mit Petersilie, des Bilsenkrautsamens (*Semen Hyoscyami*) mit Petersiliensamen, der Wurzel des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) mit Selleriewurzel, der Beeren der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) mit unschuldigen Beeren. Doch kommen auch Fälle vor, wo es an jedem Fingerzeige fehlt. In solchen Fällen ist die Aufgabe des Gerichtschemikers eine höchst schwierige und oft nicht zu lösende.

Die aus Vorstehendem sich ergebenden Schwierigkeiten, welche dem Experten bei Untersuchungen auf Alkaloide entgegentreten, werden in eminentem Grade noch dadurch erhöht, dass bei der Fäulniss von Leichentheilen, auf noch nicht völlig erklärliche Weise, vermuthlich durch Zersetzung von Eiweissstoffen, basische Verbindungen — Cadaveralkaloide, *Ptomaine* — entstehen, welche, da sie in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit einigen Pflanzenbasen zeigen, leicht damit verwechselt werden können und auch mehrfach damit verwechselt worden sind, zumal man im üblichen Gange der Untersuchung auf diese Fäulnissbasen nicht selten an demselben Orte stösst, wo eventuell diejenigen Pflanzenbasen, denen sie ähnlich sind, gefunden werden.

Falls zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nur ein geringer Zeitraum liegt, so hat man das Gift begreiflich namentlich im Magen und dessen Inhalte zu suchen. Ist zwischen der Einführung des Gifts und dem Tode längere Zeit verstrichen, so müssen auch der Darm nebst Inhalt sowie das Blut, bisweilen sogar Leber, Nieren, Milz und Harn zur Untersuchung herangezogen werden. In Massen, welche stark in Fäulniss übergegangen sind, wird sich die Mehrzahl der Alkaloide wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit kaum mehr nachweisen lassen. Einige Pflanzenbasen, unter diesen z. B. Strychnin, sind jedoch durch eine grosse Beständigkeit gegenüber den Einflüssen der Fäulniss ausgezeichnet; ihr Nachweis wird also nicht in dem Maasse, wie der jener, von dem Grade der Zersetzung abhängig sein, in welchem sich die Untersuchungsobjecte befinden.

Die Abscheidung des Gifts in möglichst reinem Zustande ist, wie oben angedeutet, die Aufgabe, welche die Chemie in unserem Falle zunächst zu lösen hat, dann muss, wenn irgend möglich, ermittelt werden, welches Gift vorliegt.

Für die Abscheidung kommen hauptsächlich die folgenden Eigenschaften und das folgende Verhalten in Betracht.

Die Alkaloide sind entweder flüssig und dann flüchtig, mit Wasser destillirbar, so Nicotin und Coniin, oder sie sind starr und dann nicht flüchtig, in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes, so Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin u. s. w. Auch Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin sind nicht flüchtig.

Wasser wirkt auf die meisten Alkaloide nur wenig lösend; aber einige werden sogar von kaltem Wasser leicht gelöst (Colchicin, Curarin). Pikrotoxin wird von heissem Wasser leicht aufgenommen, Cantharidin ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Von Alkohol (auch starkem Weingeist) werden alle Alkaloide gelöst, namentlich in der Wärme. Auch in Amylalkohol sind dieselben fast ohne Ausnahme löslich.

In Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther[1]) sind einige Alkaloide reichlich, andere nur in geringer Menge oder gar nicht löslich; krystallinisches Morphin ist so gut wie unlöslich in Aether, Benzol, Petroleumäther; Narcein und Curarin sind in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich.

Die Salze der Alkaloide sind zum Theil in Wasser sehr löslich, zum Theil wenig löslich oder fast unlöslich. Die wenig löslichen oder fast unlöslichen werden aber mit Leichtigkeit von säurehaltigem Wasser gelöst zu sauren Salzen.

Alkalische Basen und kohlensaure Alkalisalze machen das Alkaloid aus den Salzen und deren wässerigen Lösungen frei, fällen gewöhnlich aus den letzteren das Alkaloid; das abgeschiedene Morphin wird aber von Natronlauge oder Kalilauge wieder gelöst, ebenso das Apomorphin.

Schüttelt man die alkalisch gemachte wässerige Lösung eines Alkaloidsalzes mit Amylalkohol, so wird das Alkaloid von diesem aufgenommen, und diese Lösung trennt sich von der wässerigen Flüssigkeit. Auch Aether nimmt aus alkalischer Lösung die Alkaloide auf. Curarin wird weder von Amylalkohol noch von Aether seiner alkalischen wässerigen Lösung entzogen. Narcein geht aus seiner alkalischen Lösung nur zum Theil in Amylalkohol, nicht in Aether über. Morphin lässt sich nur unter gewissen Umständen aus alkalischer Lösung in geringer Menge in Aether überführen. Einer alkalischen wässerigen Lösung von Pikrotoxin und Cantharidin wird das Pikrotoxin und Cantharidin durch Aether und Amylalkohol nicht entzogen.

Alkohol und Weingeist lösen die Alkaloidsalze; dadurch ist eine Trennung derselben von den in Alkohol und Weingeist unlöslichen

---

[1]) Benzol (Benzin) ist der zwischen 80 und 81° C. siedende Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröles, der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff, Phenylwasserstoff. Unter Petroleumäther hat man den unter 60° C. siedenden Theil des amerikanischen Petroleums, das *Benzinum Petrolei* der Officinen, zu verstehen.

Ammoniumsalzen und, begreiflich, auch von anderen in Weingeist unlöslichen Stoffen zu ermöglichen.

Aether und Amylalkohol lösen im Allgemeinen die Alkaloidsalze nicht. Man kann einem Alkaloidsalze, oder einer wässerigen (sauren) Lösung desselben, durch Behandeln oder Schütteln mit Aether oder Amylalkohol, Stoffe entziehen, die in diesen löslich sind, und schüttelt man die Lösung eines Alkaloids in Aether oder Amylalkohol mit säurehaltigem Wasser, so entsteht eine saure wässerige Lösung von Alkaloidsalz unter dem Aether oder Amylalkohol, und diese halten die in ihnen löslichen Stoffe zurück. Von diesem Verhalten macht das Colchicin eine Ausnahme, es geht aus saurer Lösung in Aether und Amylalkohol über. Ebenso Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin. Was für Aether und Amylalkohol gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Benzol und Petroleumäther, mit der Einschränkung, dass letzterer eine viel geringere Anzahl von Alkaloiden aufnimmt, wie Aether, Amylalkohol und Benzol.

Beim Verdampfen oder Verdunsten der Aether-, Weingeist-, Amylalkohol-, Benzol-, Petroleumäther-Lösungen der Alkaloide bleiben die letzteren zurück, krystallisirt, wenn sie leicht krystallisiren.

Wie die Alkaloide gegen Lösungsmittel sich im Allgemeinen übereinstimmend verhalten, so zeigen sie auch gleiches Verhalten gegen manche Reagentien (Gruppenreagentien).

Die wässerigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze, ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst, geben, mit seltenen Ausnahmen, die folgenden Reactionen.

Phosphormolybdänsäure[1]) erzeugt amorphe, meistens gelblich gefärbte Niederschläge, von welchen einige innerhalb der Flüssigkeit nach einiger Zeit in Folge einer Reduction der Molybdänsäure grünlich oder bläulich werden (de Vry, Sonnenschein).

Phosphorwolframsäure[2]) giebt ähnliche, aber im ganzen weniger beständige und auch leichter lösliche Niederschläge, wie Phosphormolybdänsäure (Scheibler).

Phosphorantimonsäure[3]) erzeugt amorphe, meistens weisse Niederschläge (Schulze).

---

[1]) Man sättigt zur Darstellung derselben eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natrium mit reiner Molybdänsäure, fügt der Flüssigkeit auf je 5 Thle. der Säure 1 Thl. krystallisirtes phosphorsaures Natrium hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser und setzt nach dem Filtriren so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung gelb gefärbt erscheint.

[2]) Man bereitet sich dieses Reagens dadurch, dass man zu einer Lösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natrium etwas officinelle Phosphorsäure hinzufügt.

[3]) Man fügt zu 3 Vol. einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von phosphorsaurem Natrium 1 Vol. Antimonsuperchlorid.

Kaliumwismuthjodid [1]) erzeugt orangerothe, meistens amorphe Niederschläge (Dragendorff).

Kaliumcadmiumjodid und Kaliumzinkjodid [2]) rufen meistens anfangs amorphe und weisse, allmälig gelblich und krystallinisch werdende Niederschläge hervor (Marmé, Dragendorff); ebenso Kaliumquecksilberjodid [3]) (Winckler, Planta u. Delfs).

Jodlösung (Lösung von Jod in Jodkaliumlösung [4]) bewirkt flockige braune (verschieden dunkle) Fällungen (Wagner).

Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) bringt weisse oder gelbliche, flockige Niederschläge hervor. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine oder nur eine unbedeutende Fällung.

Pikrinsäurelösung erzeugt gelbe krystallinische oder bald krystallinisch werdende Niederschläge.

Platinchloridlösung (neutrale) erzeugt gelblich weisse oder gelbe, oft körnig krystallinische, dem Platinsalmiak ähnliche Niederschläge.

Goldchloridlösung (neutrale) giebt ähnliche, meist hellere Niederschläge.

Quecksilberchloridlösung bringt weisse oder gelbliche, anfangs meistens amorphe, nach und nach krystallinisch werdende Fällungen hervor.

Die fünf letzten Reagentien sind im Allgemeinen weniger empfindlich, als die vor diesen aufgeführten.

Was nun die charakteristischen und die unterscheidenden Eigenschaften sowie die Erkennungsmittel der einzelnen Alkaloide betrifft, so lässt sich darüber das Folgende sagen. Man wird es nicht tadeln, dass ich das Verhalten, welches dieselben mit anderen Alkaloiden theilen, aber mit besonderer Rücksicht auf das betreffende Alkaloid, wiederhole.

Nicotin.

Das Nicotin, das Alkaloid des Tabacks, ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche, an der Luft bald gelb werdende und nach und nach verharzende Flüssigkeit von schwachem Geruche. Man sagt wohl, dass es nach Taback rieche, aber was nennt man Tabacksgeruch? Mir hat

---

[1]) Man löst Wismuthjodid in einer warmen und concentrirten wässerigen Lösung von Jodkalium und vermischt diese Lösung mit noch einmal so viel derselben Jodkaliumlösung, als zur Lösung des Wismuthjodides erforderlich war.

[2]) Die Reagentien werden aus Jodcadmium resp. Jodzink wie das Kaliumwismuthjodid bereitet.

[3]) Man löst Quecksilberchlorid in Wasser und setzt so viel einer Lösung von Jodkalium hinzu, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst.

[4]) Man löst einige Körnchen Jodkalium in Wasser und setzt ein wenig Jod zu, so dass eine braune Lösung entsteht.

der Geruch desselben, namentlich in verdünntem Zustande, stets etwas ätherartiges. Der Geschmack ist brennend scharf.

Es wird leicht von Aether, Weingeist, Amylalkohol, Benzol und Petroleumäther gelöst und ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Die wässerige und weingeistige Lösung färbt Curcumapapier braun.

Es geht bei der Destillation mit Wasser unzersetzt über, für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es in nicht unbeträchtlicher Menge.

Mit den Säuren bildet das Nicotin Salze, welche von Wasser (event. angesäuertem) und, abgesehen von dem Acetat, auch von Weingeist, nicht von Aether (Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Amylalkohol) gelöst werden. Da die Salze schon beim Abdampfen ihrer Lösung sich unter Verlust von Nicotin zersetzen, so hat das Abdampfen bei möglichst niederer Temperatur zu geschehen. Schüttelt man die wässerige Lösung derselben mit Natronlauge und Aether, so geht das freigemachte Alkaloid in den Aether über und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung als Oeltropfen zurück. Es ist zweckmässig, das Verdunsten an einer warmen Stelle vorgehen zu lassen, z. B. das Schälchen mit der Lösung auf einen warmen Ziegelstein zu stellen[1]). Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verdichtet sich Wasser in Folge der Verdunstungskälte; es bleibt eine wässerige Flüssigkeit, in welcher ölige Tropfen schwimmen. Man kann auch der Aetherlösung vor dem Verdunsten etwas geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken zusetzen, um dem Aether das aufgenommene Wasser zu entziehen. Ebenso nehmen Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol aus der wässerigen Alkaloidlösung sowie aus einer alkalisch gemachten Lösung eines seiner Salze das Alkaloid auf.

Destillirt man die Salze des Alkaloids mit Natronlauge, so resultirt ein nicotinhaltiges Destillat. Man thut wohl, dem Rückstande, wenn er sehr concentrirt geworden, etwas Wasser zuzusetzen und wieder zu destilliren, um die ganze Menge des Nicotins unzersetzt in das Destillat zu bringen.

Neutralisirt man ein nicotinhaltiges Destillat mit Oxalsäure, so verschwindet der Geruch, und verdampft man, so bleibt oxalsaures Nicotin zurück, neben oxalsaurem Ammon, wenn Ammoniak gleichzeitig im Destillate sich befand, was gewöhnlich der Fall ist. Alkohol löst das oxalsaure Nicotin, lässt das oxalsaure Ammon ungelöst (Trennung von Ammoniak). Bei dem Verdampfen der weingeistigen Lösung erhält man das oxalsaure Nicotin in Krystallen.

Wird zur Neutralisation eines nicotinhaltigen Destillats eine andere Säure als Oxalsäure genommen, z. B. Weinsäure, Schwefelsäure, Salz-

---

[1]) Man erinnere sich dabei, dass der Aether schon bei 35° C. siedet, und dass das Verdunsten unterhalb des Siedepunkts erfolgen muss.

säure, so resultirt natürlich das betreffende Salz beim Verdampfen, aber bei der Anwendung von Schwefelsäure kann Verkohlung stattfinden, wenn ein Ueberschuss der Säure vorhanden. Das salzsaure Salz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als eine gelbliche, firnissartige, völlig amorphe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit (wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung) krystallinisch wird, und dann, unter dem Mikroskope betrachtet, quadratische, kreuz- und dolchförmige Massen darstellt (Unterschied von Coniin. Dragendorff und Zalewsky).

Löst man ein Nicotinsalz in Wasser, so bleibt beigemengtes Fett zurück; auch durch Auswaschen mit Aether (oder Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol) lässt sich dies entfernen.

Gegen Reagentien verhalten sich Nicotin und Nicotinsalze wie folgt. Goldchlorid bringt in wässeriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, im Ueberschuss von Nicotin leicht löslichen Niederschlag hervor, Platinchlorid einen gelben Niederschlag; das Nicotin muss hierzu natürlich völlig frei sein von Ammoniak, also durch hinreichend langes Erwärmen oder durch Auflösen eines Salzes in Weingeist oder durch Schütteln seiner Lösung in Aether, Petroleumäther oder Benzol mit Wasser davon befreit sein. — Die Nicotinlösung fällt neutrales und basisches essigsaures Blei, essigsaures Kupfer, Kobaltchlorür und viele andere Metallsalze. — Giebt man zu Nicotinlösung Jodlösung, so entsteht erst ein gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit verschwindet; auf grösseren Zusatz von Jodlösung scheidet sich ein starker kermesbrauner Niederschlag aus (Ammoniak entfärbt Jodlösung). — Gerbstofflösung erzeugt mit Nicotinlösung einen starken weissen Niederschlag.

Eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin giebt mit Platinchlorid einen röthlichgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen, in Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag von salzsaurem Nicotin-Platinchlorid. Aus einer verdünnten Lösung schiessen ziemlich grosse Prismen an. War das Nicotin ammoniakhaltig, so bildet sich unter den erwähnten Umständen sogleich Platinsalmiak; nach raschem Abfiltriren desselben entsteht dann allmälig die erwähnte Verbindung. In Lösungen, welche in 5000 Thln. 1 Thl. des Alkaloids enthalten, entsteht durch Platinchlorid nur noch eine geringe Trübung (Dragendorff und Zalewsky).

Goldchlorid fällt die neutrale Lösung der Nicotinsalze gelb, flockig, in Salzsäure schwer löslich (in Lösungen von 1 : 10 000 entsteht erst nach einigem Stehen eine schwache Trübung). — Jodlösung fällt kermesbraun; Gerbstofflösung schwach weisslich; Grenze der Fällbarkeit bei 2 1000. — Quecksilberchlorid ebenso; Grenze der Fällbarkeit bei 1 : 1000. — Kaliumquecksilberjodid verursacht einen gelblichweissen Niederschlag; bei einer Verdünnung der Alkaloidsalzlösung von 1 : 15 000 entsteht nur noch eine weissliche Trübung. — Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid rufen in sauren Salzlösungen gelbe Nieder-

schläge hervor; durch Phosphormolybdänsäure entsteht bei 1 : 40000 Verdünnung der Alkaloidsalzlösung nur noch eine schwache, durch Kaliumwismuthjodid bei derselben Verdünnung noch eine deutliche Trübung (Dragendorff und Zalewsky[1]).

Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Nicotin eine ätherische Lösung von Jod, so scheidet sich zuerst ein braunrothes harziges Oel, welches allmälig krystallinisch wird, ab, und dann krystallisiren aus der Lösung rubinrothe, durchscheinende, im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln heraus, welche nicht selten 2,5 bis 5 cm lang sind (Roussin'sche Krystalle). Die Reaction ist charakteristisch für Nicotin, erfordert aber leider einen ziemlichen Aufwand an Material. In einer Lösung des Nicotins von 1 : 100 entstanden schon wenige Minuten nach Zusatz eines gleichen Volumens Jodlösung 2,5 cm lange Krystalle. Eine Lösung von 1 : 150 trübte sich anfangs auf Zusatz der Jodlösung, gab dann den amorphen Niederschlag und nach vier Stunden lange Krystallnadeln. In einer Lösung von 0·08 g Nicotin in 40 g Aether (1 : 500) verursachte die Jodlösung anfangs keinen Niederschlag, aber nach vier Stunden hatte sich ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln 2 bis 5 cm und darüber lang waren (Dragendorff, Zalewsky).

Das Nicotin ist durch seine Flüchtigkeit besonders charakterisirt und deshalb mit dem Coniin zu verwechseln, das sich aber namentlich durch den Geruch, die geringere Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine geringere Fällbarkeit und die Krystallisirbarkeit seiner salzsauren Verbindung davon unterscheidet.

In allen Fällen, wo es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen von Nicotin handelt, wird man neben dem Nachweise durch chemische Reagentien auch den physiologischen führen müssen, der um so leichter erbracht werden kann und dessen Bedeutung hier um so grösser ist, als das Nicotin schon in verschwindend kleiner Menge auf einzelne Thiere in äusserst charakteristischer und unverkennbarer Weise toxisch (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln) wirkt, und aus Leichentheilen wiederholt flüchtige Basen erhalten worden sind, welche namentlich in Bezug auf ihren Geruch und auch in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit mit dem Nicotin zeigten.

Coniin.

Das Coniin, das Alkaloid des Schierlings, welches mit gewissen Ptomainen eine noch weiter gehende Aehnlichkeit zeigt, als das Nicotin, ist, wie dieses, eine ölige, farblose Flüssigkeit, die an der Luft unter

---

[1]) Absolute Menge der für die Reactionen angewandten Alkaloidsalzlösung: je $1/_{10}$ cbcm.

Freiwerden von Ammoniak allmälig braun und dickflüssig wird und sich schliesslich in eine harzige, bitter schmeckende Masse von schwachbasischen Eigenschaften verwandelt. Sein Geruch ist widrig, betäubend, für mich entschieden mäuseharnähnlich, weit stärker und auffallender, als der des Nicotins; der Geschmack ist scharf, widrig. In einer sauerstofffreien Atmosphäre lässt es sich ohne Zersetzung destilliren; bei Luftzutritt destillirt, findet unter Braunfärbung theilweise Zersetzung statt. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge.

Es wird von Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und auch von Petroleumäther leicht gelöst, aber von Wasser in weit geringerer Menge aufgenommen, als das Nicotin. Beim Schütteln mit nicht zu viel Wasser zertheilt es sich deshalb in Tröpfchen und kommt als eine ölige Haut auf die Oberfläche, und zersetzt man die nicht zu verdünnte Lösung eines seiner Salze mit Natronlauge, so wird die Flüssigkeit milchicht trübe, indem sich das Coniin wie ein ätherisches Oel, in Tröpfchen, ausscheidet, die beim ruhigen Stehen zu einer öligen Schicht an der Oberfläche zusammenlaufen.

Die klare wässerige Lösung des Coniins trübt sich schon bei gelindem Erwärmen, da das Alkaloid in kaltem Wasser reichlicher löslich ist, als in heissem. Dadurch unterscheidet sich dasselbe wesentlich vom Nicotin. Selbst wenn die Lösung nicht ganz klar ist, bemerkt man beim Erwärmen die eintretende starke Trübung ganz deutlich.

Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Aether, Petroleumäther u. s. w. bleibt es als ölige Tropfen zurück, gelblich gefärbt.

Streicht man seine weingeistige Lösung auf Curcumapapier, so entsteht eine bleibende starke Bräunung, die sich ins Purpurrothe zieht.

Auch die wässerige Lösung der Base zeigt alkalische Reaction [1]).

Es coagulirt das Eiweiss in einer Eiweisslösung. So wird wenigstens behauptet; ich bin zweifelhaft, ob nicht die Trübung durch das Wasser der Lösung bewirkt wird.

Mit Wasser und Säuren zusammengebracht, bildet das Coniin Salze, indem der starke Geruch des Alkaloids verschwindet. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft beim Verdampfen, selbst in gelinder Wärme oder schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich bei Säureüberschuss, roth, dann violett, grün und blau, schliesslich bräunlich, und der Rückstand enthält etwas Ammonsalz. Ein Ueberschuss stärkerer Säuren, z. B. Schwefelsäure, wirkt zerstörend. In Wasser (eventuell saurem) sowie in Weingeist sind die Salze leicht löslich, von Aether werden sie nicht gelöst oder doch nur in sehr geringer Menge. Nach einer Angabe soll schwefelsaures Coniin in Aether etwas löslich

---

[1]) Das vollkommen wasser- und ammoniakfreie Alkaloid soll keine alkalische Reaction äussern.

sein. Auch in Benzol, Petroleumäther u. a. m. sind die Salze unlöslich. Die Salzlösungen riechen schwach nach Coniin.

Aus den Lösungen der Salze wird das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit gesetzt; es zeigt sich der charakteristische Geruch desselben[1]). Beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform nehmen diese das Coniin auf. Bei der Destillation der wässerigen alkalischen Flüssigkeit geht das Alkaloid mit den Wasserdämpfen über. Neutralisirt man das Destillat mit Oxalsäure (ein Ueberschuss der Säure schadet nicht) und verdampft, so resultirt oxalsaures Coniin, das von Alkohol gelöst wird, während oxalsaures Ammon, wenn es vorhanden, ungelöst bleibt (Befreiung von Ammoniak).

Löst man eine Spur Coniin in einem Uhrschälchen oder auf einem Objectgläschen in einem oder zwei Tropfen concentrirter Salzsäure und lässt die Lösung eintrocknen, so hinterbleibt salzsaures Coniin. Dieses erscheint, unmittelbar nach dem Eindunsten, unter dem Mikroskope bei etwa 180- bis 250maliger Vergrösserung betrachtet, in Gestalt von nadel- oder säulenförmigen, zu Drusen sternförmig zusammengelagerten oder balkengerüstartig in einander gewachsenen, mitunter auch dendritischen, moos- oder schilfartigen Krystallen, welche meistens farblos, selten blassgelblich sind. Enthielt das Coniin Ammoniak, so sind diesen Krystallen solche von Chlorammonium beigemengt, die leicht an ihrem regulären Habitus von den Coniinsalzkrystallen unterschieden werden können. Mittelst des Polarisationsmikroskopes betrachtet, zeigen die Krystalle des salzsauren Coniins — nicht die des Chlorammoniums — ein hübsches Farbenspiel, sie wirken doppeltbrechend. Angehaucht zerfliessen die Krystalle und riechen nach Coniin; beim Stehenlassen im Exsiccator tritt bald wieder Krystallisation ein. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft verweilen, so zersetzen sie sich. Unter dem Mikroskope erscheinen sie dann als würfelförmige oder oktaëdrische oder tetraëdrische, oft kreuz- oder dolchförmige Krystalle, denen ähnlich, die bei der Zersetzung des salzsauren Nicotins entstehen (s. oben). Sie sind meistens in amorphe, gelbliche Massen eingebettet und wirken auf das polarisirte Licht nicht

---

[1]) Zalewsky ist der Ansicht, dass der Mäuseharngeruch dem Coniin nicht eigenthümlich sei, sondern von Verunreinigungen, vielleicht auch Zersetzungsproducten des Alkaloids herrühre. Bei Versuchen, dasselbe aus dem Schierlingskraute abzuscheiden, nahm Zalewsky während und nach der Verdunstung der muthmaasslichen Lösung desselben (in Petroleumäther) den eigenthümlichen Geruch in auffallendem Grade wahr, und dennoch gelang es ihm nicht, das Coniin chemisch nachzuweisen. Er hält es für unmöglich, dass die chemisch nicht nachweisbaren Spuren des Alkaloids den so intensiven Geruch bedingen konnten, hauptsächlich weil in Fällen, wo sich das Alkaloid deutlich chemisch nachweisen liess, ein weit schwächerer Geruch und kein Mäuseharngeruch auftrat. Je reiner das Alkaloid ist, um so weniger soll es nach Zalewsky riechen.

ein (Dragendorff und Zalewsky). Die Schnelligkeit, mit welcher diese Veränderung sich vollzieht, ist von der Dicke der Schicht abhängig, in welcher das salzsaure Coniin auf dem Uhrschälchen oder Objectgläschen aufliegt. Je dünner diese Schicht, um so schneller erfolgt die Umwandelung und umgekehrt. Ich habe in gar nicht sehr dickschichtigen Präparaten, oft noch nach Wochen, normale, doppeltbrechende Krystalle des salzsauren Coniins erkennen können.

Das Coniin und seine Salze verhalten sich gegen die Gruppenreagentien qualitativ im Wesentlichen völlig gleich dem Nicotin und den Nicotinsalzen; aber die Coniinniederschläge sind im Allgemeinen viel leichter löslich, als die entsprechenden Nicotinniederschläge. Aus diesem Grunde werden bei Verdünnungen, wo Lösungen von Nicotin und Nicotinsalzen noch durch Reagentien deutlich gefällt werden, durch dieselben Reagentien in Coniin- oder Coniinsalzlösungen keine Fällungen mehr hervorgebracht (Dragendorff und Zalewsky); eine für die Unterscheidung beider Alkaloide um so wichtigere Thatsache, als ein charakteristisches Reagens für Coniin noch fehlt. Namentlich gross sind die Differenzen in der Fällbarkeit gegenüber Goldchlorid und Platinchlorid.

In Goldchloridlösung erzeugt das Coniin oder eine concentrirte Salzlösung desselben einen gelben Niederschlag; derselbe ist heller gefärbt, als der mit Nicotin entstehende. Auch Platinchlorid- und Quecksilberchloridlösungen werden durch Coniinlösungen gefällt. Bei den Reactionen ist natürlich auf Abwesenheit von Ammoniak zu sehen. Der Quecksilberchloridniederschlag ist weiss. Für diese Reagentien liegt die Grenze der deutlichen Reaction unter $^1/_{100}$ Verdünnung der Alkaloidlösung[1]; bei dieser Verdünnung giebt nur Platinchlorid noch eine spurenhafte Trübung, und auch diese nur in völlig neutraler Lösung, während Goldchlorid noch in einer 1 : 10000 verdünnten Lösung von Nicotin, nach einiger Zeit, und Platinchlorid darin noch bei einer Verdünnung von 1 : 5000 eine Trübung hervorruft (s. oben)!!

Kaliumwismuthjodid bringt einen orangerothen, auch beim Stehen amorph bleibenden Niederschlag hervor. Die Grenze der Reaction liegt unter $^1/_{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung.

Phosphormolybdänsäure erzeugt einen amorphen, gelblichen Niederschlag; bei $^1/_{6000}$ Verdünnung der schwefelsauren Coniinlösung ist die Reaction kaum noch sicher wahrzunehmen.

Kaliumquecksilberjodid ruft einen weisslichen Niederschlag hervor; die Reaction erreicht in neutraler wässeriger Lösung ihre Grenze bei $^1/_{1000}$ Verdünnung. In schwefelsäurehaltiger Lösung liegt die Grenze schon bei $^1/_{800}$ Verdünnung.

---

[1]) Diese, wie die folgenden Angaben beziehen sich auf je $^1/_{10}$ cbcm Alkaloidsalzlösung (S. 47, Anm.).

Gerbsäure giebt eine weissliche Fällung. Bei $^1/_{100}$ Verdünnung der Coniinlösung entsteht nur noch eine schwache Trübung.

Giebt man zu Coniin, das in Wasser gelöst ist, Jodlösung, so entsteht eine kermesbraune Fällung. Bei geringer Menge der Jodlösung entsteht eine schwefelgelbe Trübung, und die Flüssigkeit entfärbt sich bald. Die Empfindlichkeit der Reaction ist sehr bedeutend. In Lösungen von $^1/_{8000}$ tritt dieselbe noch sehr deutlich ein, und ihre Grenze liegt über $^1/_{10000}$ (Dragendorff und Zalewsky).

Giesst man zu mit Wasser vermischtem Coniin nach und nach Chlorwasser, so soll eine weisse Trübung entstehen. Ich habe die Reaction nicht immer erhalten können.

Für die Identificirung des Coniins in toxikologischen Fällen ist auch die physiologische Wirkung desselben, Lähmung der peripherischen Nerven, von Wichtigkeit.

Morphin.

Das Morphin, nach Menge wie nach therapeutischer Bedeutung, das hervorragendste der zahlreichen Alkaloide des Opiums, tritt in farblosen, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf. Es ist in Wasser wenig löslich, weit mehr löslich in kaltem Weingeist, sehr löslich in heissem Weingeist. Von reinem Aether und Benzol wird es in krystallinischem oder krystallisirtem Zustande nicht aufgenommen; im amorphen, frisch gefällten Zustande wird es in geringer Menge davon gelöst; Amylalkohol, auch Chloroform sowie Essigäther lösen es reichlich. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Ammoniak und kohlensaures Natrium anfangs amorph, bald krystallinisch werdend, gefällt; Aetzammoniak, ätzende Alkalien, z. B. Natronlauge, im Ueberschuss, lösen es reichlich auf. Aus diesen Lösungen wird es durch Zusatz von Chlorammonium wieder abgeschieden. Der Alkalilösung wird es durch Schütteln mit Aether, Petroleumäther und Benzol nicht entzogen, wohl aber durch Amylalkohol. Die Morphinsalze sind in Weingeist löslich und von sehr bitterem Geschmack. Salzsaures Morphin krystallisirt leicht in zarten, weissen, seidenglänzenden Nadeln und ist nicht leicht löslich in Wasser; essigsaures Morphin ist darin, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, sehr leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Morphins sind die folgenden.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth. Die Farbe geht allmälig in Gelb über. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violettfärbung (Unterschied vom Brucin).

Concentrirte Schwefelsäure löst Morphin ohne merkbare Färbung; erwärmt man die Lösung in einem Schälchen eine halbe Stunde auf

100° C. oder einige Augenblicke auf 150° C., wobei sie kaum mehr als einen schwachen Stich ins Röthliche annimmt, und bringt man nach dem Erkalten sehr wenig Salpetersäure mittelst eines Glasstabes hinzu oder ein kleines Körnchen Salpeter oder Kaliumchlorat, so entsteht eine prächtig blau- bis rothviolette Färbung, die bald in ein dunkles Blutroth übergeht und dann allmälig verblasst. Noch besser gelingt die Reaction, welche auf der Ueberführung des Morphins in Apomorphin unter der Einwirkung der Schwefelsäure beruht, wenn man letztere 24 Stunden kalt wirken lässt[1]) und dann eine Spur Salpetersäure hinzufügt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross, sie erreicht erst ihre Grenze bei $^5/_{100}$ mg; $^1/_{100}$ mg Morphin giebt noch eine deutliche Rosafärbung; $^1/_{50}$ mg färbt noch blutroth (Husemann). — Verdünnt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, event. nach dem Erkalten, mit etwas Wasser, so nimmt sie auf Zusatz eines Körnchens rothen chromsauren Kaliums eine intensiv röthlichbraune (mahagonibraune) Färbung an (J. Otto).

Wird die Lösung einer kleinen Menge Morphin in 1 bis 1,5 cbcm rauchender Salzsäure, nach Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, im Wasserbade bei 100°C. eingedunstet, so färbt sie sich purpurroth[2]); fügt man nach dem Verdampfen der Salzsäure abermals eine geringe Menge derselben, hierauf eine Lösung von saurem kohlensaurem Natrium, bis zur Herstellung einer neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit[3]) und schliesslich eine kleine Menge einer alkoholischen Lösung von Jod hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv smaragdgrün; schüttelt man sie nunmehr kräftig mit Aether, so lagert sich dieser in der Ruhe prächtig purpurroth auf (Pellagri). Die Reinheit der grünen Färbung ist durchaus abhängig von der Menge der Jodlösung; man setze diese allmälig und in sehr kleinen Mengen, etwa mittelst eines dünnen Glasstabes, zu der Flüssigkeit. Ein Uebermaass des Reagens erzeugt eine Missfarbe oder färbt braun. — Diese empfindliche Reaction beruht wiederum auf der Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Farbenerscheinungen zeigt. Auch Codein giebt die Reaction, kann aber durch Aether leicht von Morphin getrennt werden.

Trägt man eine Mischung aus Morphin oder Morphinsalz und Rohrzucker (etwa 1 : 4) in concentrirte Schwefelsäure ein, so wird diese dunkelroth. Enthält die Mischung 1 mg Morphin, so ist die Farbe der Reaction weinroth, bei einer Mischung mit $^1/_{10}$ mg noch deutlich rosenroth und bei einer solchen mit $^1/_{100}$ mg kaum noch wahrnehmbar. Auf

---

[1]) Man lasse die Mischung, um sie vor der Feuchtigkeit der Luft zu schützen, im Exsiccator stehen.

[2]) Diese Färbung ist selbst bei Gegenwart von fremden, sich unter der Einwirkung der Säuren bräunenden Substanzen noch deutlich zu erkennen.

[3]) Dabei soll sich die Flüssigkeit kirschroth färben, was nach meinen Erfahrungen nicht oder höchstens in sehr schwachem Grade der Fall ist.

Zusatz eines Tropfens Bromwasser bringt aber auch diese Mischung nach einigen Minuten noch eine rosenrothe Färbung hervor (Schneider, Weppen).

Aus einer Lösung von Jodsäure machen Morphin und Morphinsalze Jod frei, das die Lösung gelblich oder bräunlich färbt, sich auch durch den Geruch zu erkennen giebt, am besten aber durch die Färbung nachzuweisen ist, welche es dem Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister ertheilt (Serullas-Lefort). Man giebt Wasser und mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff (farblosen) in ein Glasröhrchen, setzt ein wenig Jodsäure zu und schüttelt. Der Schwefelkohlenstoff muss ungefärbt bleiben. Nach Zusatz von Morphin oder einem Morphinsalze und Schütteln lagert sich der Schwefelkohlenstoff roth oder röthlich ab. Anstatt des Schwefelkohlenstoffs kann auch Chloroform genommen werden. Stärkelösung mit etwas Jodsäure versetzt wird durch Morphin und dessen Salze blau. Die Jodsäure-Reaction ist für Morphin sehr charakteristisch, vorausgesetzt, dass nicht Apomorphin und andere reducirende Körper vorhanden sind, und sie ist auch sehr empfindlich, namentlich bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Mohr wendet statt der Jodsäure eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von jodsaurem Kalium an [1]).

Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes, am besten eignet sich das salzsaure oder schwefelsaure Salz, wird durch neutrale Eisenchloridlösung königsblau gefärbt. Die Reinheit der Färbung ist durch die richtige Menge Eisenchlorid, dessen Lösung sehr verdünnt angewandt werden muss, sowie durch die Menge des vorhandenen Morphinsalzes, welche mindestens $^1/_{600}$ der Lösung zu betragen hat, und die Reinheit des Alkaloidsalzes bedingt. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten in einem Porzellanschälchen und hält sich unter günstigen Bedingungen ziemlich lange, sonst geht sie bald in schmutziges Grün und Braun über. Mohr empfiehlt, in die Morphinsalzlösung einen kleinen Krystall von Eisenammonalaun (schwefelsaures Eisenoxydammon) hineinzubringen. Die Reaction ist sehr charakteristisch, weil kein anderes Alkaloid sie hervorruft.

Uebergiesst man eine Spur trocknen Morphins oder trocknen Morphinsalzes mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure (Fröhde's Reagens [2]), so färbt sich diese nach einiger Zeit, in Folge der Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd, prachtvoll violett. Die Farbe geht später in Blau, dann in ein schmutziges

---

[1]) Das Salz muss begreiflich völlig frei von Jodkalium sein. Seine wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung darf beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese nicht färben.

[2]) Man löst reine Molybdänsäure oder molybdänsaures Natrium in concentrirter Schwefelsäure (nach Fröhde in je 1 cbcm der Säure 5 mg des Salzes) auf. Die Lösung, welche farblos sein muss, ist unmittelbar vor ihrem Gebrauche darzustellen.

Grün über und verschwindet zuletzt bis auf ein schwaches Röthlich; auf Zusatz von Wasser wird sie augenblicklich zerstört (Fröhde). Die Reaction ist noch empfindlicher, als die Husemann'sche. Sie gestattet nach Dragendorff noch die deutliche Erkennung von $^1/_{200}$ mg Morphin. Aber sie ist nicht so charakteristisch wie die Husemann'sche Reaction, da auch andere Alkaloide, z. B. Papaverin, sowie verschiedene Glycoside und färbende organische Stoffe unter Mitwirkung der Schwefelsäure die Molybdänsäure reduciren und die Blaufärbung verursachen.

Erhitzt man Morphin oder ein Morphinsalz in einem Schälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade 10 bis 15 Minuten, fügt dann einen sehr kleinen Krystall von Eisenvitriol hinzu, zerdrückt und verrührt ihn mittelst eines Glasstabes in der Flüssigkeit, erhitzt diese noch eine Minute lang, giesst sie dann vorsichtig in 2 bis 3 cbcm concentrirter Ammoniakflüssigkeit, welche sich in einem weissen Porzellanschälchen befinden, so sinkt die Morphinlösung vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes zu Boden, und es bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeiten eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht, während die Ammoniakflüssigkeit eine reinblaue Färbung annimmt. Mischt man beide Flüssigkeiten, so bleibt nur die blaue Farbe. Bei sehr geringen Mengen Morphin erhält man nur die blaue Färbung. Bei Anwendung von $^6/_{10}$ mg soll diese noch sehr deutlich hervortreten (Jorissen).

Die blaue Lösung von Kupferoxydammon, welche man durch Zusatz von soviel Ammoniakflüssigkeit zu einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 10 Thln. Wasser, als zur Beseitigung des anfangs entstehenden Niederschlages erforderlich ist, erhält, wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt. Wenn beim Zutröpfeln des Reagens zu der Morphinsalzlösung eine bleibende Trübung entsteht, so muss dem Reagens noch ein wenig Ammoniak zugefügt werden. Auch ist zu beachten, dass ein Ueberschuss desselben der Reaction hinderlich ist, wie andererseits eine zu geringe Menge des Reagens nur ein gelbliches Grün hervorruft. Die Reaction soll für Morphin ganz charakteristisch sein (Lindow).

Fügt man zu einer mit wenig Eisenchlorid vermischten, verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid) einen Tropfen der Lösung eines Morphinsalzes, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Reduction des rothen Blutlaugensalzes zu gelbem Blutlaugensalz und der Bildung von Berlinerblau blau, oder sie lässt einen blauen Niederschlag fallen.

Erwärmt man eine Lösung von essigsaurem Morphin mit wenigen Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Silber. Das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure blutroth (Horsley).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind durch Empfindlichkeit in ihrem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders ausgezeichnet: Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid,

Jodjodkalium und Goldchlorid. Platinchloridlösung fällt die Lösung der Morphinsalze erst bei längerem Stehen orangegelb, körnig. Gerbstofflösung bewirkt keine Fällung oder höchstens eine sehr schwache, nach einiger Zeit etwas stärker werdende Trübung.

Apomorphin.

Das Apomorphin, dessen salzsaures Salz in die neuere Medicin als Emeticum Eingang gefunden hat, entsteht aus dem Morphin bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen, z. B. beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie aus dem Codein beim Erhitzen mit Salzsäure. Im frisch gefällten Zustande ist die Base eine rein weisse amorphe Masse, welche sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol, schwieriger in Benzol auflöst; an der Luft färbt sie sich, vermuthlich unter Sauerstoffaufnahme und namentlich leicht in feuchtem Zustande, schnell grün, wird dabei in Wasser weniger löslich und giebt sodann damit, wie auch mit Alkohol, smaragdgrüne, mit Aether und Benzol purpurrothe, mit Chloroform violette Lösungen. Die ungefärbten wässerigen und alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins nehmen begreiflich an der Luft ebenfalls sehr bald eine grüne Färbung an. Das salzsaure Salz krystallisirt leicht in kleinen weissen oder grünlich weissen glänzenden Blättchen, die in Wasser und auch in Weingeist löslich sind und sich an feuchter Luft, namentlich bei Lichtzutritt, schnell grün färben. Das bei Berührung mit der Luft entstehende grüne Zersetzungsproduct wird aus der wässerigen Lösung des Salzes von Aether, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe aufgenommen. Die aus wässeriger Apomorphinsalzlösung durch Kalilauge gefällte Base löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer Flüssigkeit auf, die sich an der Luft rasch purpurroth und allmälig schwarz färbt. Der Lösung in Kalilauge lässt sich das Alkaloid nicht durch Aether und Benzol, wohl aber durch Amylalkohol, sowie durch Chloroform, in theilweise verändertem Zustande, entziehen. Die Lösung in Amylalkohol erscheint tief schwarzgrün bis grünschwarz. Auch in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ist Apomorphin löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung nimmt Aether das Alkaloid verhältnissmässig wenig verändert, mit violetter Farbe, auf [1]).

---

[1]) Der durch Barytwasser in der Lösung eines Apomorphinsalzes anfangs entstehende weisse Niederschlag färbt sich schnell grünlich, dann bläulich, und löst sich bei weiterem, successivem Zusatz des Fällungsmittels mit intensiv blauer Farbe auf, die bald einem Grün und Grüngelb, dann einem Braungelb Platz macht und schliesslich in ein dunkles Braun übergeht (R. O.).

Das Apomorphin giebt begreiflich alle die bei dem Morphin besprochenen Reactionen, welche auf der Bildung von Apomorphin aus dem Morphin beruhen. Löst man z. B. ein Pröbchen Apomorphin oder eines Salzes desselben in kalter concentrirter Schwefelsäure, so wird die Lösung sofort nach ihrer Darstellung durch Zusatz einer Spur Salpetersäure oder eines anderen Oxydationsmittels, wie die Lösung des Morphins in der Säure erst nach längerem Stehen oder nach dem Erhitzen, dunkel blutroth gefärbt. Ebenso giebt das Alkaloid, natürlich ohne vorhergehende Behandlung mit Schwefelsäure und Salzsäure, die von Pellagri angegebene Reaction mit Jod. Von concentrirter Salpetersäure wird das Apomorphin mit tief violettrother Farbe, welche bald in Rothbraun und dann in Braunroth übergeht, gelöst. In Fröhde's Reagens löst sich das Apomorphin mit intensiv grüner Farbe, welche einen Stich ins Violette hat; ist das Alkaloid durch die Einwirkung der Luft verändert, so entsteht eine rein violette Farbe (Obertin). Eisenchlorid färbt die Lösungen des Apomorphins ganz vorübergehend rosenroth, dann violett und endlich schwarz. Auf Lösungen edler Metallsalze wirkt das Alkaloid, wie das Morphin, besonders in der Wärme, reducirend ein; ebenso auf Jodsäure. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien ruft in Apomorphinlösungen Fällungen hervor. Goldchlorid fällt purpurroth, Pikrinsäure, selbst in verdünnten Lösungen, gelb.

Narcotin.

Das Narcotin, auf welches man bei einer Vergiftung mit Opium treffen kann, krystallisirt sehr leicht in durchsichtigen, perlglänzenden Prismen oder platten Nadeln, welche keine alkalische Reaction und keinen Geschmack besitzen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In kochendem Weingeist löst es sich leicht. Es unterscheidet sich von dem Morphin durch seine Löslichkeit in Aether und Benzol und Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser[1]). Es kann daher sowohl durch Aether und Benzol, als auch durch essigsäurehaltiges Wasser von dem Morphin getrennt werden. Schon aus kleinen Mengen seiner Lösung in Aether oder Benzol schiesst es beim Verdunsten derselben in grossen Krystallen an. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Von dem Morphin (auch dem Codein, Thebain und Narcein) ist es ferner dadurch unterschieden, dass es aus seiner sauren Salzlösung durch Chloroform mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Ein bemerkenswerthes Verhalten, auf welches Dragendorff zuerst aufmerksam gemacht hat, das eine Trennung

[1]) Vorausgesetzt, dass dieses in je 2 cbcm nicht mehr als 3 bis 4 Tropfen Essigsäure enthält.

von den erwähnten Opiumalkaloiden und auch von anderen Alkaloiden ermöglicht.

Die Salze des Narcotins sind meistens unkrystallisirbar, wenig beständig und in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Narcotins sind die folgenden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte Narcotin anfangs grünlich gelb, die Lösung wird bald gelb, dann röthlich gelb und nach einigen Tagen himbeerfarben (Dragendorff). Verdunstet man (in einem Schälchen) die frisch bereitete Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure (1:5) sehr allmälig, so wird sie zuerst orangeroth, dann vom Rande aus blauviolett und schliesslich bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, schmutzig rothviolett. Unterbricht man das Erhitzen vor dem Eintritt der violetten Färbung, so wird die Lösung in der Kälte langsam zart kirschroth. Die Blaufärbung tritt noch sehr deutlich ein, wenn die Schwefelsäurelösung noch $^1/_{2000}$ des Alkaloids enthält; bei geringerem Gehalte entsteht nur ein zartes Carmoisin (Husemann, Dragendorff). Die gleichen Erscheinungen beobachtet man, wenn man die gelbe Lösung von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt.

Löst man Narcotin in kalter concentrirter Schwefelsäure, und rührt man nach 1 bis 2 Stunden eine kleine Menge Salpetersäure ein, so kommt eine rothe Färbung zum Vorschein, welche allmälig immer schöner wird (Couerbe). Dieselbe Reaction erhält man beim Auflösen des Alkaloids in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (Erdmann's Mischung [1]).

Fröhde's Reagens löst grünlich. Nimmt man eine concentrirtere Lösung von molybdänsaurem Natrium (etwa auf 1 cbcm Säure 1 cg Molybdänat, concentrirtes Fröhde'sches Reagens), so geht die grüne Färbung bald in ein schönes Kirschroth über (Dragendorff).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium durch besondere Empfindlichkeit aus.

Codein.

Das Codein, Methylmorphin, ist im Opium enthalten; es krystallisirt aus Aether oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, wasserfreien, nadelförmigen Krystallen, aus wässeriger Lösung in farblosen, wasserhaltigen, regelmässig gebildeten, durchsichtigen, rhombischen Octaëdern, welche oft von beträchtlicher Grösse sind. Es schmeckt bitter und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Erwärmt

---

[1]) 6 Tropfen Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. werden zu 100 cbcm Wasser gegeben und von dieser Mischung 10 Tropfen je 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt.

man Codein mit Wasser, so schmilzt es vor seiner Lösung zu farblosen Oeltropfen. Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol und Chloroform lösen es ebenfalls auf; in Petroleumäther ist es so gut wie unlöslich. Es kann daher vom Morphin durch Aether oder Benzol getrennt werden. Vom Narcotin unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen nicht gefällt wird. Aus einem Gemenge von Narcotin und Codein kann man das Codein dadurch isoliren, dass man die Lösung der Alkaloidsalze mit überschüssigem Ammoniak versetzt, vom Narcotin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether oder Benzol, welche das Codein aufnehmen, schüttelt. In Chloroform geht es aus saurer Salzlösung nicht über. Einer sauren Lösung von Narcotin und Codein entzieht Chloroform daher nur das Narcotin. Amylalkohol entzieht es seiner sauren Lösung in nachweisbarer Menge. Die Salze des Codeins sind meistens gut krystallisirbar und schmecken intensiv bitter.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Codein bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; die Lösung färbt sich nach mehreren Tagen oder sofort beim Erwärmen schwach blau. Erwärmt man Codein mit concentrirter Schwefelsäure, welche eine sehr geringe Menge Eisenchlorid oder Salpetersäure enthält, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung an. Noch dunkler wird die Färbung, wenn man unter sonst gleichen Umständen mit arsensaurem Natrium operirt. Auf Zusatz von Wasser und Alkali wird die Flüssigkeit orangegelb (Tattersall). Fügt man der auf etwa 150° C. erhitzten Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so tritt blutrothe Färbung auf.

In Fröhde's Reagens löst sich Codein anfangs mit gelblicher, alsbald in tiefes Grün und endlich in Königsblau übergehender Färbung auf. Bei gelindem Erwärmen treten die gleichen Farbenerscheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein (Dragendorff).

Löst man Codein in concentrirter Schwefelsäure, setzt der Lösung 2 bis 3 Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung hinzu und erwärmt gelinde, so färbt sie sich schön purpurroth (Schneider).

Concentrirteste Salpetersäure löst das Codein mit braunrother Farbe. — Dampft man eine Lösung des Alkaloids in concentrirter Salzsäure nach Zusatz von etwas Schwefelsäure ein, erhitzt nach der Verflüchtigung der Salzsäure noch eine Zeit lang auf 100 bis 120° C., so erhält man eine, je nach der Menge der angewandten Säure und der Dauer des Erhitzens, schmutzig violett oder schmutzig braunroth, selten rein roth gefärbte Flüssigkeit, welche, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, nach der Neutralisation mit doppeltkohlensaurem Natrium sich gegen Jodtinctur u. s. w. so verhält, wie unter gleichen Bedingungen die aus Morphin bei der Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure resultirende, meistens schön roth gefärbte Flüssigkeit (Pellagri's Reaction, S. 52).

Chlorwasser löst farblos; die Lösung wird durch Ammoniak gelbroth.

Die meisten Gruppenreagentien, namentlich Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Kaliumquecksilberjodid, fällen die Lösungen des Alkaloids oder seiner Salze noch bei starker Verdünnung.

Thebain.

Das Thebain gehört ebenfalls zu den Opiumalkaloiden. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, silberglänzenden, quadratischen Blättchen. Es ist in Wasser, auch wässerigem Ammoniak, so gut wie unlöslich. In Weingeist, Benzol und auch in Chloroform löst es sich dagegen leicht auf. In Aether ist es weniger löslich. Aether, Benzol und Amylalkohol entziehen es seiner alkalischen Salzlösung; Petroleumäther nimmt es aus derselben nur in Spuren auf. Die Salze des Thebains sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Sein saures Tartrat ist, gleich dem salzsauren Salze, krystallisirbar und erst in 150 Thln. Wasser von 20° C. löslich, was eine annähernde Trennung des Alkaloids vom Narcotin, welches wie das Thebain aus seiner Salzlösung durch Ammoniak abgeschieden wird, aber in wässeriger Weinsäure leicht auflöslich ist, ermöglicht (Hesse). Concentrirte Schwefelsäure wird durch Thebain sofort schön blutroth gefärbt. Die Lösung wird allmälig gelbroth. — Gegen Fröhde's Reagens verhält sich das Alkaloid ebenso. — Salpetersäurehaltige Schwefelsäure (Erdmann's Mischung) färbt sich mit dem Alkaloid zwischen dunkelroth und orange. — Die Lösung in Chlorwasser wird durch Ammoniak intensiv rothbraun gefärbt. — Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid zeigen das Alkaloid noch in sehr verdünnter Lösung an.

Narcein.

Das Narcein findet sich in sehr geringer Menge im Opium. Es krystallisirt in meist langen, seidenglänzenden Nadeln oder vierseitigen rhombischen Prismen, die sich in Wasser, Weingeist, Amylalkohol und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur wenig, viel leichter in der Wärme lösen. Die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Von wässerigem Ammoniak, Kali- oder Natronlauge wird es leichter, als von Wasser gelöst. In Aether, Petroleumäther, auch Benzol ist es unlöslich. Diese Flüssigkeiten nehmen es aus alkalischer Lösung nicht auf, was seine Trennung von denjenigen Opiumalkaloiden (und begreiflich auch anderen Alkaloiden), welche aus alkalischer Lösung von Aether u. s. w. aufgenommen werden, ermöglicht. Durch Amylalkohol wird es sowohl seiner alkalischen als auch seiner sauren Lösung zum Theil entzogen. Ebenso durch Chloroform.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcein (0·1 mg) graubraun. Die Lösung färbt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Erhitzen blutroth. — Fröhde's Reagens ruft zunächst eine braungrüne, allmälig in Dunkelolivengrün und nach einiger Zeit in Blutroth übergehende Färbung hervor. Bei gelinder Erwärmung tritt rasch kirschrothe Färbung ein. Erwärmt man eine etwas grössere Menge Narcein mit concentrirtem Fröhde'schen Reagens (Seite 57) in einem Schälchen bis zum Auftreten der rothen Färbung und lässt sodann erkalten, so nimmt die Lösung vom Rande aus allmälig eine prachtvoll kornblumenblaue, sehr beständige Färbung an.

Erdmann's Mischung sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Narcein sogleich mit stark gelber Farbe; die Lösungen werden bald braungelb, beim Erwärmen dunkelorange.

Uebergiesst man festes Narcein mit Jodwasser, so färbt es sich ähnlich der Stärke intensiv blau (Dragendorff).

Eine jodhaltige Lösung von Kaliumzinkjodid fällt aus einer Narceinlösung lange, haarförmige, blaugefärbte Nadeln. Eine Lösung des Alkaloids von 1 : 1000, welche 0·5 mg desselben enthält, wird durch das Reagens noch stark, eine Lösung von 1 : 5000, welche 0·1 mg Alkaloid enthält, nur noch schwach gefällt. Enthält das Kaliumzinkjodid kein freies Jod, so ist der entstehende Niederschlag anfangs weiss, färbt sich aber nach einiger Zeit blau (Dragendorff, Stein).

Eine Lösung von Jod in Jodkalium fällt aus Narceinlösung einen anfangs braunen, amorphen, bald krystallinisch und dann heller werdenden Niederschlag.

Eine saure concentrirte Lösung des Narceins giebt mit einer Lösung von rothem chromsaurem Kalium nach einiger Zeit einen gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag.

Uebergiesst man Narcein in einem Schälchen mit Chlorwasser und rührt alsdann einige Tropfen Ammoniak ein, so entsteht sofort eine tiefrothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, wie auch beim Erwärmen, nicht verschwindet.

In höherer Temperatur zersetzt sich das Narcein unter Entwickelung von nach Häringslake riechenden Dämpfen. Der Rückstand, welcher bei mässigem Erhitzen bleibt, giebt an Wasser eine Substanz ab, welche durch Eisenchlorid schön blau gefärbt wird (Hesse).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich durch Empfindlichkeit gegen Narceinlösungen: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid aus.

Papaverin.

Das Papaverin ist auch ein Bestandtheil des Opiums. Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in weissen Nadeln oder Schüppchen,

die in Wasser fast unlöslich sind, sich in Aether und kaltem Weingeist schwierig, leichter in siedendem Weingeist, sowie in Benzol, Amylalkohol und namentlich in Chloroform auflösen. Auch Petroleumäther löst das Alkaloid in der Wärme und scheidet es beim Erkalten krystallinisch ab. Die Salze des Papaverins sind in Wasser meistens schwer löslich, lösen sich aber in Weingeist auf. Aether und Amylalkohol entziehen es seiner alkalischen Lösung leicht, Benzol und siedender Petroleumäther in Spuren; Chloroform nimmt es fast ebenso gut aus saurer, wie aus alkalischer Lösung auf. Auch Amylalkohol entzieht einer sauren Lösung eine bemerkenswerthe Menge des Alkaloids.

Das reine Alkaloid, welches ich vor einigen Jahren von Gehe u. Comp. erhalten habe, verhält sich gegen Reagentien wie folgt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte mit schwach gelber Farbe [1]), die Lösung wird beim Erwärmen dunkelviolett.

Fröhde's Reagens löst in der Kälte mit grüner Farbe, die Lösung färbt sich beim Erwärmen schnell vorübergehend bläulich, dann prachtvoll kirschroth. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens löst in der Kälte roth, die Lösung wird rasch grün, beim Erwärmen sodann schön blau und schliesslich kirschroth.

Die Lösung des Papaverins in Chlorwasser färbt sich auf Zusatz von Ammoniak tief rothbraun, nach einiger Zeit fast schwarzbraun.

Jodwasser färbt das Alkaloid dunkelroth, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkler roth.

Die Reactionen mit den Gruppenreagentien bieten nichts Charakteristisches dar.

Das unreine (rhoeadinhaltige?) Papaverin, welches ich von Gehe u. Comp. und von Merck bezogen habe, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter Farbe auf; beim Erwärmen wird die Farbe noch intensiver. Auch in Fröhde's Reagens löst sich das Alkaloid schon in der Kälte mit violetter Farbe auf. Concentrirtes Fröhde'sches Reagens verhält sich in der Kälte anfangs wie gegen das reine Alkaloid, d. h. färbt sich roth, dann grün, aber die grüne Färbung geht ohne Erwärmen in eine blaue über und wird beim Erwärmen nicht in Roth verändert.

Strychnin.

Das Strychnin, eines der am heftigsten wirkenden Pflanzengifte, das Starrkrampf (*Tetanus*) erzeugende, der Fäulniss in hohem Grade widerstehende Alkaloid der Brechnüsse und der St. Ignatiusbohnen, kry-

---

[1]) Ganz reines Papaverin soll sich anfangs völlig farblos in kalter Schwefelsäure lösen.

stallisirt in farblosen, glänzenden, vierseitigen, rhombischen Säulen oder tritt als weisses, körnig-krystallinisches Pulver auf. Von Wasser wird es kaum, von käuflichem Aether bemerkbar gelöst; leichter löst es sich in Benzol, am leichtesten in Chloroform; auch Weingeist und Amylalkohol lösen es, namentlich in der Wärme. In absolutem Alkohol und absolutem Aether ist es so gut wie unlöslich.

Die Strychninsalze sind in Weingeist löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Amylalkohol. Mehrere werden von Wasser gelöst, andere sind sehr wenig löslich in Wasser, so chromsaures Strychnin. Salpetersaures Strychnin krystallisirt leicht in langen, feinen Prismen. Von säurehaltigem Wasser werden alle Strychninsalze gelöst; die Lösungen derselben, wie die der freien Base, schmecken ausserordentlich bitter. Der bittere Geschmack einer wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 670 000 deutlich wahrnehmbar!

Alkalien und kohlensaure Alkalien scheiden aus den Salzlösungen das Alkaloid ab, welches durch Schütteln mit Aether, Chloroform, Benzol oder Amylalkohol in diese übergeführt werden kann.

Mässig concentrirte Salpetersäure wird durch reines Strychnin gelb gefärbt, von brucinhaltigem roth.

Gerbstofflösung bringt in Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung hervor. In einer Lösung, welche nur 0,00004 g Strychnin enthält, entsteht durch das Reagens noch eine Trübung.

Pikrinsäure zeigt noch 0,00005 g der Base durch eintretende Trübung an; in gleicher Weise Kaliumquecksilberjodid 0,000006 g, Kaliumwismuthjodid 0,00002 g, Jodjodkalium 0,00002 g des Alkaloids.

Platinchlorid fällt die Lösungen gelb, körnig; Goldchlorid fällt sie röthlich gelb. In Lösungen, welche 0,001 resp. 0,0001 g Strychnin enthalten, entsteht nur noch eine schwache Trübung.

Zweifach chromsaures Kalium bringt einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor (chromsaures Strychnin).

Rhodankalium erzeugt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren allmälig einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Rothes Blutlaugensalz giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Durch Chlorwasser entsteht eine weisse Fällung, welche von Ammoniak gelöst wird.

Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure wird durch chromsaures Kalium blau oder violett gefärbt (J. Otto). Ueberschuss an Chromsäuresalz vernichtet die Reaction und hindert das Eintreten; auch bei Mangel an Chromsäuresalz bleibt die Reaction aus. Man operirt daher auf folgende Weise. Man löst das Strychnin in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, breitet die Lösung über das Porzellan aus und setzt ein Stückchen rothes chromsaures Kalium hinzu. Beim Neigen des Schälchens fliessen dann violette Streifen von dem Salze ab, und schiebt man

das Salz mit einem Glasstabe rasch hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen (besonders schön, wo die Flüssigkeit auf dem Porzellan eine sehr dünne Schicht bildet), und es gelingt selbst, die ganze Flüssigkeit gefärbt zu erhalten. Die Anwendung des Salzes in fester Form verhindert, dass zu viel davon in die Flüssigkeit gelangt, und operirt man, wie angegeben, so kann es auch nie daran fehlen. Es hängt Alles von dem richtigen Verhältnisse zwischen Strychnin und chromsaurem Kalium ab. Ist mehr als eine Spur Strychnin vorhanden, so nimmt man einige Körnchen groben Pulvers des Chromsäuresalzes und verrührt diese. Wird bei Anstellung der Reaction anstatt der concentrirten Schwefelsäure die Säure etwas verdünnt angewandt (der Formel $H_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechend), so gelingt es noch kleinere Mengen des Alkaloids nachzuweisen, weil die Reaction dann langsamer verläuft. Eine solche verdünntere Säure empfiehlt sich namentlich in dem Falle, wo das etwa aus Organtheilen abgeschiedene Alkaloid noch Spuren fremder Substanzen enthält, welche sich mit concentrirter Säure dunkel färben. Auch ist die verdünntere Säure anzuwenden bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkaloiden, die mit der stärkeren Säure allein oder mit dieser und dem Chromat ebenfalls Färbungen eingehen, wie Morphin, Veratrin, Emetin (Dragendorff).

Chromsaures Strychnin und Strychnineisencyanid (der durch rothes Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag) geben, feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction prachtvoll, offenbar deshalb, weil hier Strychnin und oxydirende Substanz in dem geeignetsten Verhältnisse auf einander wirken. Darauf lässt sich ein Verfahren gründen, die Strychnin-Reaction sehr schön zu erhalten. Giebt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin in einem Schälchen, soviel einer Lösung von zweifach chromsaurem Kalium mittelst eines Glasstäbchens, dass die Flüssigkeit citrongelb wird, und lässt man sie, gleichviel, ob ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, an einer warmen Stelle eintrocknen, so zieht sich das überschüssige chromsaure Kalium in die Höhe und bildet im Schälchen einen Ring von kleinen Krystallen, während sich in der Mitte des Schälchens gelbes, pulveriges, chromsaures Strychnin ansammelt. Der Ring von chromsaurem Kalium lässt sich mit dem Finger wegwischen. Befeuchtet man nun das chromsaure Strychnin, so dass es an einem Glasstäbchen haftet, so giebt jede Spur davon die prächtigste Reaction. Man giesst einige Tropfen farblose concentrirte Schwefelsäure in ein Schälchen und zieht das Glasstäbchen, an welchem das chromsaure Strychnin haftet, durch die Säure; es entsteht ein blauer oder violetter Strich. Trocknes chromsaures Strychnin giebt die Reaction in Schwefelsäure, welche mit etwa $^1/_5$ Wasser verdünnt ist [1]).

---

[1]) Darauf aufmerksam gemacht — ich weiss leider nicht mehr von welcher Seite — dass chromsaures Strychnin im Laufe der Zeit die Fähigkeit,

Hat man eine ätherische oder alkoholische Strychninlösung in einem Porzellanschälchen verdampft, giesst man in das Schälchen eine, bis zur citrongelben Farbe verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kalium, und verbreitet man die Lösung, durch Neigen des Schälchens, über den Verdampfrückstand (wenn er nicht sichtbar, über das ganze Schälchen), so verwandelt sich das Strychnin in chromsaures Strychnin. Giesst man nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab, und spült man das Schälchen mit etwas Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von chromsaurem Strychnin sichtbar. Einzelne zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit werden vorsichtig mit Fliesspapier weggenommen. Dieser feuchte Anflug, auf beschriebene Weise in concentrirte Schwefelsäure gebracht, giebt die Reaction, und giesst man in das Schälchen auf einmal mehrere Grammen der Säure, so wird, wenn der Verdampfungsrückstand auch nur 0·5 mg betrug, das ganze Schälchen prächtig blau oder violett. In meinem Laboratorium wird jetzt nur noch auf diese Weise operirt[1]).

Anstatt des chromsauren Kaliums sind viele andere oxydirend wirkende Substanzen, so Bleisuperoxyd, Braunstein, rothes Blutlaugensalz, vorgeschlagen worden, sie haben keinen Vorzug oder stehen dem chromsauren Kalium nach. Auch das von Sonnenschein empfohlene Ceroxyduloxyd gestattet nach meinen Erfahrungen nicht, geringere Mengen von Strychnin, wie mittelst des Chromsäuresalzes nachzuweisen, nur

---

die Schwefelsäure zu bläuen, verliere, habe ich ein Pröbchen des Salzes auf einem Uhrschälchen unter den Exsiccator gestellt und beobachtet. Dasselbe färbte sich sehr langsam, von der Oberfläche aus, grüngrau, und das so veränderte Salz gab die Strychninreaction nicht mehr. Ein Präparat von Strychnineisencyanid, welches 10 Monate trocken aufbewahrt wurde, giebt jetzt die Reaction noch ebenso prachtvoll, wie unmittelbar nach seiner Darstellung.

[1]) Um kleine Mengen von Niederschlag zu sammeln, fassbar zu machen, kann man nach J. Otto auf folgende Weise operiren. Hat man aus der Lösung eines Strychninsalzes im Schälchen eine sichtbare Ausscheidung von chromsaurem Strychnin durch chromsaures Kalium erhalten, so kann man zu dem Niederschlag auf folgende Weise gelangen. Man stellt das Schälchen schräg, so dass sich der flüssige Inhalt an der Seite ansammelt. Dann legt man das eine Ende eines Streifens Fliesspapier auf die Oberfläche der Flüssigkeit und lässt das andere, längere Ende über das Schälchen hinaushängen, wofür das Schälchen hoch genug oder an der Kante eines Tisches stehen muss. Die Flüssigkeit wird durch das Papier abgehebert, der Niederschlag bleibt im Schälchen.

Sehr schnell filtrirt man auf folgende Weise. Eine etwa 10 cm lange, 3 bis 4 mm weite, an beiden Seiten offene Glasröhre, überbindet man an der einen Seite, deren scharfe Kanten durch Erhitzen abgestumpft sind, mittelst eines gewichsten Fadens mit Fliesspapier. Saugt man nun vorsichtig an dem offenen Ende der Röhre, während das andere Ende in die von einem Niederschlage getrübte Flüssigkeit taucht, so geht die klare Flüssigkeit in die Röhre und auf dem Papiere entsteht eine Scheibe des Niederschlags. Selbstverständlich giesst man die Flüssigkeit aus der Röhre, und es leuchtet ein, dass

ist die durch das Ceroxyd hervorgerufene Färbung beständiger, als die durch das Chromsäuresalz erzeugte, und geht allmälig in eine kirschrothe Färbung über, welche sich dann mehrere Tage unverändert hält[1]).

Die Reaction, welche das Strychnin mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt, wird durch Vorhandensein von Morphin gestört, das bekanntlich sehr kräftig desoxydirend wirkt. Nun werden bei einer gerichtlichen Untersuchung beide Alkaloide mit sehr seltenen Ausnahmen nicht neben einander vorkommen[2]); es ist aber auch leicht so zu operiren, dass das Strychnin getrennt von dem Morphin erhalten wird. Aether (auch Benzol) nimmt aus einer alkalischen, Morphin und Strychnin enthaltenden Flüssigkeit nur das Strychnin auf. Bei Gegenwart von Brucin wird ebenfalls die Reaction auf Strychnin so lange maskirt, bis alles Brucin höher oxydirt ist, wonach erst die Strychnin-Reaction eintritt.

Eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium, wie das Strychnin, giebt das Curarin. Eine Verwechselung des Strychnins mit Curarin aus diesem Verhalten ist aber nicht möglich, weil das Curarin im üblichen Gange der Untersuchung an einer anderen Stelle gefunden wird, als das Strychnin (s. Curarin).

Vermischt man in einem Probirröhrchen eine gesättigte Lösung von Strychnin in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium (Ammoniumpolysulfuret), so scheiden sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schön glänzende, orangerothe, oft centimeterlange Nadeln einer schwefelhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslichen Verbindung ab (A. W. Hofmann). Die Reaction gelingt nur bei Anwendung einer nicht zu geringen Menge des Alkaloids.

---

man den Niederschlag, wenn nöthig, auswaschen kann. In unserem Falle erhält man eine gelbe Scheibe von chromsaurem Strychnin; man zerschneidet den Faden, breitet das Papier aus und hat nun Material für viele Versuche, kann auch die getrocknete Scheibe als *Corpus delicti* abliefern. Um sie eventuell für den Versuch zu befeuchten, legt man das Papier auf genässtes Papier. Das Vorhandensein von Papier beeinträchtigt übrigens die Reaction nicht; jedes sichtbare Stückchen Papier, auf welchem sich chromsaures Strychnin befindet, giebt die Reaction.

Hat man in einem Schälchen nur ein Paar Tropfen einer Flüssigkeit, die von chromsaurem Strychnin getrübt ist, so kann man davon mittelst eines Glasstabes wiederholt einen Tropfen an ein und dieselbe Stelle auf Fliesspapier bringen. Der Niederschlag bleibt im Mittelpunkte des Tropfens, die Lösung zieht sich in das Papier. Legt man dann das feuchte Papier auf concentrirte Schwefelsäure, so wird der Mittelpunkt des Tropfens violett.

[1]) Nach Dragendorff soll allerdings der Nachweis mittelst der Cerverbindung feiner als mittelst des Chromates sein. Wenn die Lösung des Strychnins in der Säure gefärbt sein sollte, dürfte jedenfalls das Ceroxyd dem an sich stark färbenden Chromat vorzuziehen sein.

[2]) Ich habe von einem Falle gehört, wo ein Apothekerlehrling sich mit Strychnin und Morphin zugleich vergiftete.

Brucin.

Das Brucin krystallisirt aus wässerigem Weingeist in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden, federartigen Krystallen, und tritt auch als krystallinisches, aus perlglänzenden Blättchen bestehendes Pulver auf. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht es im Allgemeinen dem Strychnin, mit dem es in den Strychneen gemeinschaftlich vorkommt[1]), wie es denn auch diesem ähnlich, jedoch in etwas schwächerem Maasse, giftig wirkt und der Fäulniss ziemlich lange Widerstand leistet; in Aether und Benzol ist es jedoch viel leichter löslich, als das Strychnin. Auch in absolutem Weingeist ist es auflöslich (Merck). Aus einer Lösung von Strychnin und Brucin in Aether oder Benzol scheidet sich beim Verdunsten zuerst das Strychnin und meistens krystallinisch ab, während das Brucin gewöhnlich amorph zurückbleibt. Die Lösungen des Brucins, wie die seiner Salze, schmecken intensiv bitter.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Brucin noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphormolybdänsäure 1 : 5000, Jodjodkalium 1 : 50 000, Kaliumquecksilberjodid 1 : 30 000, Goldchlorid 1 : 2000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kaliumwismuthjodid 1 : 5000.

Brucin und Brucinsalze färben starke Salpetersäure (1,3 — 1,4 spec. Gew.) schön scharlachroth bis blutroth; die Farbe wird bald gelbroth, schliesslich, namentlich beim Erwärmen, gelb. Fügt man der gelbgewordenen, concentrirten oder verdünnten Flüssigkeit Zinnchlorür oder auch Schwefelammonium (farbloses!) hinzu, so nimmt sie eine höchst intensive violette Färbuug an. Die Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure man anwendet. Sie wird durch die Gegenwart von Strychnin nicht beeinträchtigt. Hat man ein Gemisch von Strychnin und Brucin, und übergiesst man dieses mit concentrirter Schwefelsäure, welcher etwas concentrirte Salpetersäure hinzugefügt ist, so beobachtet man den Eintritt der für die Gegenwart des Brucins charakteristischen rothen Farbe, welche bald in Gelb übergeht. Fügt man dann der Lösung ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzu, so wird nunmehr die für das Strychnin charakteristische blaue Färbung hervorgerufen.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Brucin ohne Färbung auf; setzt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpeter-

---

[1]) In den Brechnüssen kommen beide Alkaloide ungefähr in derselben Menge vor, in den St. Iguatius-Bohnen überwiegt das Strychnin.

säure, so zeigt sich eine blutrothe, bald in Gelb übergehende Zone. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man die Lösung des Brucins in wenig ganz verdünnter Salpetersäure über concentrirte Schwefelsäure schichtet. Die Reaction gestattet noch den Nachweis von 0,02 mg Brucin.

Erwärmt man eine geringe Menge einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die nur so viel freie Säure enthalten darf, dass sie Brucin nicht, wie Salpetersäure, unter Röthung aufnimmt, mit einer Lösung von Brucin oder eines seiner Salze in einem Porzellanschälchen auf einem mässig geheizten Wasserbade, so nimmt die anfangs farblose Mischung allmälig vom Rande aus eine schöne Carminfärbung an. Da dieselbe sehr beständig ist, selbst beim Eindunsten der Flüssigkeit nicht verschwindet, so kann man den rothen Verdampfungsrückstand als Belegstück verwenden (Flückiger).

Eine ganz ähnliche Reaction giebt das Brucin mit Chromsäure. Bringt man in die farblose Lösung des Alkaloids in einer Mischung aus 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Wasser mittelst eines Glasstabes kleine Mengen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von rothem chromsaurem Kalium, so färbt sich die ganze Flüssigkeit für einige Secunden schön himbeerroth, um dann bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, schneller in der Wärme, in Rothorange und später in Braunorange überzugehen. Lösungen von 1 : 1000 nehmen sogleich eine tiefrothe Färbung an; ja selbst in einer Verdünnung von 1 : 10000 ist die Färbung noch deutlich zu beobachten, vorausgesetzt, dass man einen Ueberschuss von Kaliumbichromat vermeidet (Dragendorff).

Chlorwasser färbt die Lösungen der Brucinsalze schön hellroth; noch schöner tritt die Reaction beim Einleiten von Chlorgas ein, die Flüssigkeit färbt sich dann rosenroth bis blutroth; durch Ammoniak wird die Färbung gelbbraun (Dragendorff).

Liegt ein Gemenge von Strychnin und Brucin vor, was z. B. der Fall sein wird, wenn es sich um eine Vergiftung mit *Nux vomica* oder einem hieraus bereiteten Präparate handelt, und will man die beiden Alkaloide vor der Anstellung der Reactionen von einander trennen, so kann dieses in für den Zweck genügender Weise durch kalten absoluten Alkohol, welcher Brucin weit leichter und schneller als Strychnin löst, geschehen. — Fügt man zu der nicht zu verdünnten wässerigen Salzlösung der beiden Alkaloide Ammoniak bis zum Vorwalten, so scheidet sich nur Strychnin ab. Filtrirt man dieses ab, so kann dem Filtrate das Brucin durch Aether oder Benzol entzogen werden. Auch diese Methode gestattet übrigens keine absolute Trennung.

Am besten gelingt nach meiner Erfahrung die Trennung des Strychnins von dem Brucin mittelst chromsauren Kaliums. Setzt man zu der schwach essigsauren Lösung beider Alkaloide eine Lösung von chromsaurem Kalium, so fällt, vorausgesetzt, dass die Lösung concen-

trirt genug ist, fast alles Strychnin als Chromsäure-Verbindung aus. Das Filtrat enthält das Brucin [1]).

Veratrin.

Das Veratrin, der giftig wirkende Bestandtheil des Sabadillsamens und der weissen Nieswurzel, kommt in den Handel als weisses amorphes Pulver, welches unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint [2]). Der Staub davon erregt das heftigste Niesen. Es krystallisirt aus Weingeist und Aether nur schwierig in farblosen, an der Luft porzellanartig werdenden Prismen. In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether, Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol ziemlich löslich, in Weingeist und Chloroform leicht löslich. Verdünnte wässerige Säuren lösen es leicht zu schwer krystallisirenden Salzen [3]).

Aether und Benzol entziehen einer schwach sauren Lösung des Alkaloids einen geringen Theil desselben, einer stark sauren Lösung nur Spuren [4]). Chloroform und Amylalkohol nehmen das Alkaloid selbst aus stark saurer Lösung in beachtenswerther Menge auf. Petroleumäther nimmt weder aus neutraler noch aus saurer Lösung etwas auf.

Die wässerige Lösung des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 cbcm) wird in einer Verdünnung von 1 : 5000 durch Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid noch sehr deutlich, durch Phosphorwolframsäure und Kaliumwismuthjodid nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 das Alkaloid an.

---

[1]) Ich will hier, vielleicht nicht zum Ueberfluss, darauf aufmerksam machen, dass auch das Brucin mit Chromsäure eine Verbindung eingeht, welche sich aus Brucinlösung auf Zusatz von Kaliumbichromat nach längerem Stehen in kleinen gelbrothen Krystallen abscheidet. Diese lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf.

[2]) Das officinelle Veratrin besteht aus einem Gemenge zweier isomerer, dem Aeusseren nach amorpher Alkaloide, dem in Wasser so gut wie unlöslichen und krystallisirbaren Veratrin im engeren Sinne (auch Cevadin genannt) und dem nicht krystallisirbaren, aber in Wasser löslichen Veratridin. Da verhältnissmässig geringe Mengen des ersteren genügen, um das letztere in Wasser unlöslich zu machen, andererseits geringe Mengen dieses die Krystallisation jenes verhindern, so kann man aus dem officinellen Präparate weder durch einfaches Ausziehen mit Wasser das Veratridin, noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Cevadin gewinnen.

[3]) Diese bleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen meistens als durchscheinende, harzige, in Wasser leicht lösliche, bitter und scharf schmeckende Massen zurück.

[4]) Auf die Thatsache, dass einer schwach sauren Veratrinlösung durch Aether ein Theil des Alkaloids entzogen wird, wurde J. Otto zuerst von J. Schacht aufmerksam gemacht.

Veratrin, etwa in die 100fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, eingetragen, ballt sich zusammen und färbt die Säure gelb; die Farbe geht allmälig in Orange, dann in Blutroth und ungefähr nach einer halben Stunde in ein prächtiges Kirschroth über. Ebenso, nur etwas schneller, wirkt Fröhde's und Erdmann's Reagens oder ein Zusatz von Bromwasser zu der Schwefelsäurelösung. Erwärmt man die Lösung des Alkaloids in Schwefelsäure, so färbt sie sich sogleich kirschroth.

Eine im hohen Grade charakteristische und auch äusserst empfindliche Reaction auf Veratrin hat Weppen aufgefunden. Vermischt man eine geringe Menge des Alkaloids mit Rohrzucker und verreibt das Gemisch innig in einem Porzellan- oder Uhrschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Probe anfangs gelblich, nach einiger Zeit vom Rande aus grasgrün und dann, ebenfalls vom Rande aus, prachtvoll blau. Haucht man die Probe an, so findet der Uebergang von Gelb zu Blau viel rascher statt und fügt man der Probe eine äusserst geringe Menge von Wasser hinzu, so färbt sie sich augenblicklich blau. Sehr schön erhält man die Blaufärbung auch, wenn man der Mischung aus Veratrin, Zucker und Säure, nachdem sie sich grün gefärbt hat, einen sehr kleinen Tropfen Bromwasser zusetzt. Weppen sagt, dass es nicht darauf ankäme, ein bestimmtes Verhältniss zwischen Veratrin und Zucker innezuhalten; er empfiehlt auf 1 Veratrin 2 bis 4 Zucker. Nach meinen Erfahrungen muss jedoch ein bestimmtes Verhältniss inne gehalten werden. Am besten gelingt die Reaction nach Beckurts, wenn das Gemisch auf 1 Theil Veratrin 6 Theile Zucker enthält. Mit einer Mischung aus 1 Theil Alkaloid und 2 oder 4 Theilen Zucker konnten wir die Reaction nicht erhalten. Eine Mischung aus 1 Theil Alkaloid und 8 Theilen Zucker gab allerdings die Reaction auch, aber bei weitem nicht so schön, wie die Mischung 1 : 6. Auch muss ein bestimmtes Verhältniss zwischen Mischung und Säure stattfinden, wenn die Farbenerscheinungen recht schön eintreten sollen. Ein Ueberschuss von Säure beeinträchtigt dieselben. Im Falle nur sehr geringe Mengen des Alkaloids vorliegen, streut man zweckmässig in die in dünner Schicht in einem Porzellanschälchen ausgebreitete gelbe Lösung desselben in der Säure eine entsprechende Menge gepulverten Zuckers ein.

Erwärmt man eine Spur Veratrin in einem Probirröhrchen einige Zeit mit 1 bis 2 cbcm concentrirter wässeriger Salzsäure, so erhält man eine prachtvoll kirschrothe Flüssigkeit. Die Färbung hält sich wochenlang noch mit 0,2 mg Alkaloid (Trapp).

Colchicin.

Das Colchicin ist das giftige Alkaloid der Herbstzeitlose. Das Alkaloid, was ich durch Rump und Lehners und Gehe u. Comp.

erhalten habe, ist ein gelblich weisses, amorphes, bitterschmeckendes Pulver; das Präparat, was in meinem Laboratorium aus *Semen Colchici* dargestellt wurde, ist ebenfalls gelb. Es löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht; sehr kleine Mengen färben verhältnissmässig grosse Mengen Wasser schön gelb. Es ist auch in Weingeist, Benzol und Chloroform leicht löslich, aber nicht sehr löslich in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Beim Verdunsten seiner Lösungen bleibt ein gelber amorpher Rückstand.

Verdünnte Säuren lösen das Colchicin, wie Wasser, mit gelber Farbe. Den Lösungen, auch wenn sie sauer reagiren, wird durch Schütteln mit Aether, noch leichter durch Chloroform und Benzol, das Colchicin entzogen, wodurch es sich sehr wesentlich von der Mehrzahl der Alkaloide unterscheidet. Wahrscheinlich ist es eine so schwache Base, dass es, wenigstens in Lösungen, nicht von Säuren gebunden wird. Es geht auch aus alkalischen Lösungen in Aether u. s. w., aber in geringerer Menge als aus sauren Lösungen über[1]). Petroleumäther nimmt es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung auf.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien sind namentlich Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit gegen Colchicinlösungen ausgezeichnet; Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid u. a. m. rufen erst in concentrirten Lösungen Fällungen hervor.

Giesst man auf Colchicin in einem Porzellanschälchen ein Paar Tropfen sehr concentrirter Salpetersäure (von mindestens 1,4 bis 1,38 specif. Gewicht), so zeigt sich eine eigenthümliche violette Färbung. Die Färbung ist nicht eben schön; sie wird bald und beim Umrühren braunroth. Bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids (noch bei $^1/_5$ mg) zeigt sich die Färbung am charakteristischsten, wenn man die Tropfen Salpetersäure vom Rande des Schälchens auffliessen lässt und nicht umrührt. Bei höchst concentrirter Säure (Hydrat) ist die Färbung blau violett. Wendet man Salpetersäure an, die nicht sehr concentrirt ist, so löst sich das Colchicin darin mit gelber Farbe; lässt man dann concentrirte Schwefelsäure vom Rande des Schälchens in die gelbe Lösung fliessen, so kommt um die Säure herum eine schwache, aber rein violette Färbung vorübergehend zum Vorschein. Verdünnt man die durch Aufgiessen von concentrirter Salpetersäure erhaltene braun-violette Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie hellgelb, und macht man sie hierauf

---

[1]) Es hat uns nie gelingen wollen, die saure oder alkalische Lösung durch Behandeln mit Aether vollständig von dem Alkaloide zu befreien. Hat man die saure Lösung noch so oft mit Aether geschüttelt und macht man sie dann alkalisch, so wird sie tiefer gelb und giebt an Aether Colchicin ab. Was aus der sauren und was aus der alkalischen Lösung in Aether übergeht, verhält sich gleich. Auch Benzol und Chloroform entziehen das Alkaloid der sauren Lösung nur zum Theil (Dragendorff). Digitalin verhält sich ähnlich (siehe unten).

mit Alkalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung ein (Kubel). Die kleinsten Mengen des Alkaloids sind so mit grösster Sicherheit zu erkennen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Colchicin mit intensiv gelber Farbe auf; auf Zusatz einer sehr geringen Menge von Salpetersäure färbt sich die Lösung braun-violett, dann violett und schliesslich durch Violett-Braun wieder gelb.

Unter gleichen Bedingungen wie das Colchicin lässt sich dem zur Extractconsistenz eingedampften normalen Biere durch Aether u. s. w. ein alkaloidischer Stoff entziehen, der auch insofern dem Colchicin gleicht, als seine Lösung durch Gerbsäure, Jodjodkalium, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Er unterscheidet sich jedoch von dem Colchicin wesentlich dadurch, dass er nicht giftig ist und mit concentrirter Salpetersäure keine violett-blaue, sondern nur eine rosenrothe Färbung liefert, sowie dadurch, dass diese nach seiner Reinigung, durch Ueberführung in Tannat und Regenerirung aus demselben, ausbleibt (Dannenberg).

Chlorwasser bringt in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Gegen Fäulniss thierischer Substanz, wie auch gegen saure Gährung ist das Colchicin, wenigstens bis zu drei Monaten, widerstandsfähig (Dannenberg).

Atropin.

Das Atropin (Daturin) ist das giftige Alkaloid der Tollkirsche und des Stechapfels, welches in Gestalt seiner Salze als Mydriaticum in der Augenheilkunde Verwendung findet. Es krystallisirt in glänzenden, säulenförmigen, spiessigen oder nadelförmigen, bei 115 bis 115,5° C. schmelzenden Krystallen und besitzt einen sehr unangenehm bitteren, lange anhaltenden Geschmack. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, von kochendem Wasser wird es etwas mehr aufgelöst, in säurehaltigem Wasser ist es leicht löslich. Sehr leicht löst es sich in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol, weniger in Aether und Benzol, kaum in Petroleumäther. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es vor seiner Lösung und verflüchtigt sich beim Sieden derselben (auch seiner Salzlösungen) in geringer Menge mit den Wasserdämpfen. Aether entzieht es schon seiner sauren Lösung in Spuren.

Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in je 0,5 cbcm einer 1 : 1000 enthaltenden salzsauren Lösung des Alkaloids keine Fällungen mehr; bei einer Verdünnung von 1 : 100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmälig monokline Krystalle, auf Zusatz von überschüssiger Pikrinsäure gelbe Blättchen ab. Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid

und Phosphorwolframsäure bewirken noch in einer Verdünnung von 1 : 1000, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure noch in einer solchen von 1:10000 Fällungen.

Concentrirte Schwefelsäure löst Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein.

Erhitzt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz in einem Reagensröhrchen über einer kleinen Flamme vorsichtig bis zum Auftreten weisser Nebel, so zeigt sich nach Reuss sehr deutlich ein Geruch, der entschieden an blühende Orchideen erinnert und dem der Blüthen von *Gymnadenia conospea* am nächsten kommen soll. Wird dann etwa 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, die Lösung bis zur eintretenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort mit etwa 2 cbcm Wasser verdünnt, so entwickelt sich während des Aufschäumens der Flüssigkeit ein angenehmer, aber nicht eben intensiver, süsslicher, an Schlehenblüthen (nach Reuss zugleich an frischen Honig) erinnernder Geruch. Fügt man endlich zu der heissen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat, so tritt ein etwas anderer lieblicher Duft auf, welcher am meisten an die Blüthen von *Spiraea ulmaria* (Pfeiffer) erinnert und schliesslich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, einem unverkennbaren Geruche nach Bittermandelöl Platz macht. Sehr schön tritt auch der zuerst von Guglielmo beobachtete Blumenduft hervor, wenn man das Alkaloid auf einige Krystalle von Chromsäure bringt und ganz gelinde so lange erwärmt, bis sich grünes Chromoxyd zu bilden anfängt (Brunner).

Eine in hohem Grade ausgezeichnete Reaction auf Atropin hat Vitali angegeben. Löst man das Alkaloid in einem Porzellanschälchen in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade ein und übergiesst den ungefärbten und erkalteten Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, so tritt sofort eine prachtvoll violette Färbung ein, die bald in ein schönes Kirschroth übergeht. Die Reaction, welche noch von 0,000001 g! Atropinsulfat hervorgerufen werden soll, ist fast specifisch, da sie, abgesehen von dem Hyoscyamin, von keinem der bekannteren Alkaloide getheilt wird[1]).

Das Atropin und seine Salze erweitern die Pupille ausserordentlich, rufen Mydriasis hervor, wenn sie in Lösungen dem Auge applicirt werden. Diese physiologische Reaction ist in toxikologischen Fällen zur Constatirung des Alkaloids von der grössten Bedeutung, da der

---

[1]) Nach Orisi soll bei gleicher Behandlung Strychnin eine schön rothe, Brucin eine grünliche Färbung geben. Ich erhielt, abweichend von diesen Angaben, bei der Behandlung jenes Alkaloids mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich in alkoholischer Kalilauge mit rothbrauner Farbe auflöste, während der braungelbe Rückstand, der sich bei dem Abdampfen der Lösung des Brucins in der Säure ergab, ungefähr mit derselben Farbe von der Kalilösung aufgenommen wurde.

Nachweis desselben auf chemischem Wege nicht völlig sicher geliefert werden kann. Man stellt den Versuch am besten an einer Katze an. Die Pupillenerweiterung soll nach Donders noch durch einen Tropfen einer 1:130000 verdünnten Lösung hervorgerufen werden.

Hyoscyamin.

Das mit dem Atropin isomere und wie dieses in die interessante und wichtige Kategorie der Tropeine gehörende Hyoscyamin ist das giftige Alkaloid des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*), in dessen Blättern und Samen es sich neben einer isomeren, nicht krystallisirbaren Base, dem Hyoscin, und wahrscheinlich auch neben Atropin findet. Es kommt ferner in den Blättern einer australischen Pflanze, der *Duboisia myoporoides* (Duboisin) vor, sowie neben Atropin in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. aber schwieriger als Atropin und in weniger compacten Krystallen als dieses, von dem es sich auch durch seinen niedrigeren, bei 108,5 °C. gelegenen Schmelzpunkt, sowie durch grössere Löslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol unterscheidet. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich bisweilen als Gallerte ab. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt es vor seiner Lösung. Aether und Chloroform lösen es leicht, ebenso säurehaltiges Wasser; in Benzol geht die Lösung etwas schwieriger vor sich. Die einfachen Salze der Base krystallisiren nicht. Das von Merck in den Handel gebrachte Alkaloid besteht aus schneeweissen, leichten Würfelchen, die sich unter dem Mikroskope als Aggregate sehr feiner Nadeln darstellen, welche bei 103 bis 106 °C. schmelzen.

In seinem Verhalten gegen Reagentien gleicht das Hyoscyamin fast in all' und jeder Hinsicht dem Atropin, mit welchem es, wie schon gesagt, isomer ist. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen bis zum Auftreten weisser Nebel zeigt sich Geruch nach Orchideen, wie bei dem Atropin unter gleichen Bedingungen, und nimmt man das Alkaloid in Schwefelsäure auf, erhitzt bis zur beginnenden Braunfärbung und verdünnt schnell mit Wasser, so tritt derselbe liebliche Blumenduft auf, wie bei gleicher Behandlung des Atropins; wird schliesslich der Flüssigkeit ein Körnchen rothes chromsaures Kalium hinzugefügt, so entsteht, wiederum ganz wie beim Atropin, Bittermandelölgeruch. Ebenso verhält sich der nach Behandlung des Hyoscyamins mit rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand gegen alkoholische Kalilauge völlig gleich dem Rückstande, welcher beim Eindunsten einer Lösung des Atropins in jener Säure erhalten wird. Jedoch sind beide Basen durch ihre Platindoppelsalze und namentlich durch ihre Golddoppelsalze zu unterscheiden. Aus der salzsauren Alkaloidlösung fällt Goldchlorid sowohl das Atropin-, als auch das Hyoscyamin-Doppel-

salz zunächst in Gestalt eines öligen oder harzigen, aber bald krystallinisch erstarrenden Niederschlages. Aus heiss gesättigter wässeriger Lösung krystallisirt nun das Hyoscyaminsalz beim Erkalten sofort, ohne dass die Lösung sich vorher trübt, in grossen, goldgelben, stark glänzenden Blättern, welche in reinem, trocknem Zustande bei 159° bis 160° C., in kochendem Wasser nicht schmelzen; ihre wässerige Lösung wird weder beim Kochen noch bei längerem Stehen am Licht reducirt. Die heiss gesättigte wässerige Lösung des entsprechenden Atropinsalzes hingegen trübt sich beim Erkalten und scheidet erst nach einiger Zeit kleine Krystalle von unbestimmter Form und meist zu Warzen vereinigt aus. Nach dem Trocknen ist das Salz ein völlig glanzloses, gelbes, zwischen 135 und 137° C. schmelzendes Pulver. Dasselbe schmilzt auch unter kochendem Wasser, und seine wässerige Lösung wird beim längeren Stehen am Licht oder beim Erhitzen (bei Abwesenheit freier Salzsäure) theilweise reducirt. Das Platindoppelsalz des Hyoscyamins krystallisirt in triklinen, das des Atropins in monoklinen Formen (Ladenburg).

In der Wirkungsweise als Mydriaticum unterscheidet sich das Hyoscyamin nicht wesentlich von dem Atropin, und wie bei diesem Alkaloide, so ist auch bei jenem in toxikologischen Fällen das physiologische Experiment zum Nachweise zu benutzen [1]).

Delphinin.

Das in den Handel als Delphinin gebrachte Alkaloid ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener, in den Stephanskörnern, den Samen von *Delphinium Staphisagria*, vorkommenden giftigen Basen und zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der als Delphinoidin bezeichneten Verbindung. Das von Merck bezogene Präparat stellt ein weisses oder gelblich weisses, amorphes, unter dem Mikroskope betrachtet, mit wenigen, undeutlichen Krystallen untermischtes Pulver dar, welches bei etwa 90° C. sich zusammenballt und bei höherer Temperatur zu einer bräunlichen harzigen Masse erweicht, sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, in jedem Verhältnisse in Alkohol auflöst. Auch in Chloroform und Benzol ist es löslich. Die

---

[1]) In die Kategorie der mydriatisch wirkenden Tropeine gehört auch das oben erwähnte Hyoscin, sowie eine andere, nicht natürlich vorkommende, von Ladenburg aus mandelsaurem Tropein durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellte Base, das Homatropin (Oxytoluyltropein). Beide Alkaloide stehen hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung dem Atropin nicht nach. Während jedoch die durch Atropin verursachte Pupillenerweiterung etwa 8 Tage anhält, soll die durch Homatropin hervorgerufene schon in 12 bis 24 Stunden vorübergehen.

alkoholische Lösung schmeckt zunächst rein bitter, ruft aber nach einiger Zeit auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung hervor, welches lange anhält. Das Delphinin geht schon aus saurer oder neutraler Lösung in Benzol, nicht aber in Aether und Petroleumäther über; auch Chloroform entzieht es, aber nicht so reichlich wie Benzol, seiner sauren Lösung. Das Verhalten der Lösungen seiner Salze (Lösung in Säuren) gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien bietet nichts Besonderes dar.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich anfangs mit dunkelbrauner, allmälig in tiefes Rothbraun übergehender Farbe. Fügt man zu der hellbraunen, nur sehr wenig des Alkaloids enthaltenden Lösung in Schwefelsäure mittelst eines Glasstäbchens ein wenig Bromwasser und rührt um, so kommt eine violette, allmälig kirsch- und blutroth werdende Färbung zum Vorschein, die der sehr gleicht, welche Digitalin unter denselben Verhältnissen veranlasst. Auch darin gleicht es dem Digitalin, dass es lähmend auf die Herzthätigkeit einwirkt.

Fröhde's Reagens löst das Alkaloid sogleich mit dunkelbrauner, schnell in Blutroth und später in ein schmutziges Roth übergehender Farbe. Vertheilt man ein Körnchen gepulverten Delphinins möglichst in einem Tropfen sehr dicken Zuckersyrups und vermischt diesen dann mit einem Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine braune, schnell in Grün übergehende Färbung ein.

Aconitin.

Das im Handel als deutsches Aconitin bezeichnete Präparat ist ein wechselndes Gemenge derjenigen Basen, welche in den Knollen des Sturmhut (*Aconitum Napellus*) enthalten sind, dem Aconitin, dem Pseudoaconitin, dem Pikroaconitin, dem Napellin, sowie von Producten, die sich aus diesen leicht zersetzbaren Körpern bei der Darstellung des Präparates stets in geringerer oder grösserer Menge bilden. Die Wirksamkeit desselben hängt wesentlich von seinem Gehalte an Aconitin ab, einem in hohem Grade giftigen, Herzstillstand, Hemmung der Blutcirculation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufenden Alkaloide.

Das sogenannte deutsche Aconitin ist ein weisses oder gelblich weisses, unkrystallinisches Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlunde kratzendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in siedendem Wasser backt es zunächst zu einer bräunlichen, harzartigen Masse zusammen, welche sich allmälig in 50 bis 80 Theilen des Lösungsmittels auflöst; Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Amylalkohol lösen es leicht; in Petroleumäther ist es unlöslich.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich durch Empfindlichkeit gegen Aconitin namentlich Phosphormolybdänsäure, Jod-

jodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure und Goldchlorid aus; Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure zeigen das Alkaloid erst in concentrirterer Lösung an.

Concentrirte Schwefelsäure löst das deutsche Aconitin sofort mit gelber Farbe auf, ganz allmälig (in 2 bis 4 Stunden) geht die Farbe in Gelbroth und dann durch Rothbraun in ein schönes Violettroth (Digitalisroth) über, welches sich lange hält (Dragendorff).

Löst man Aconitin in wässeriger Phosphorsäure und verdampft die Lösung, so zeigt sich bei einer gewissen Concentration eine mehr oder minder intensive, violette Färbung (Herbst). Der Versuch muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit der Phosphorsäure (1 bis 2 cbcm officineller Säure) und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug oben im Schälchen zu zeigen anfängt, hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet, und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend, bis sich die violette Färbung zeigt (J. Otto). Weit einfacher und sicherer lassen sich die Erscheinungen hervorrufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in der Säure im Wasserbade eindampft. Delphinin und Digitalin geben eine ähnliche Reaction, demohngeachtet ist dieselbe als Erkennungsmittel des Aconitins brauchbar, da dies mit Schwefelsäure und Bromwasser keine Reaction giebt. Digitalin geht überdies aus sauren Lösungen in Aether und Benzol über, Aconitin nicht. Macht man den Versuch mit verdünnter Schwefelsäure, anstatt mit Phosphorsäure, in ganz gleicher Weise, so kommt dieselbe Färbung zum Vorschein, aber Phosphorsäure ist vorzuziehen, weil Schwefelsäure mit noch mehreren Alkaloiden die Färbung giebt. Das reine Aconitin, welches bei 184° C. schmelzende tafelförmige Krystalle bildet[1]), zeigt diese Reactionen nicht. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es ohne Färbung auf, und auch bei vorsichtigem Erhitzen der Base mit Phosphorsäure tritt entweder keine oder nur eine höchst schwache röthliche Färbung ein. Ebenso zeigt die wässerige Lösung derselben keinen bitteren, sondern nur einen äusserst scharfen, anhaltend brennenden Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack des sogenannten deutschen Aconitins wird nämlich durch seinen Gehalt an Pikroaconitin bedingt. Gegen Lösungsmittel und gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich dagegen das reine Aconitin ähnlich dem „deutschen". Von den Salzen des Aconitins sind das salzsaure und salpetersaure krystallisirbar. Das Golddoppelsalz ist amorph[2]).

---

[1]) Das von Merck bezogene Präparat stellt ein weisses, kleinkrystallinisches Pulver dar, welches bei 190° bis 191° C. schmilzt.

[2]) Bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit kommt unter den Aconitinen des Handels das sogenannte *Aconitine pure* von Duquenel der reinen

Wesentlich verschieden von dem „deutschen Aconitin“ ist ein Präparat, welches in England aus den Knollen einer in Nepal einheimischen Aconitart (*Aconitum ferox*) dargestellt[1]) und im Handel gewöhnlich als englisches Aconitin bezeichnet wird. Es enthält als wesentlichen Bestandtheil das äusserst giftige Pseudoaconitin[2]), neben Pseudoaconin, kleinen Mengen von Aconitin u. a. m., ist ein feines, schmutzig-weisses oder gelbliches Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt, sich gegen Lösungsmittel und auch gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien wie das „deutsche“ verhält, aber sich von diesem, ausser durch seine Wirkungsweise, dadurch unterscheidet, dass es die Schwefelsäure- und auch die Phosphorsäure-Reaction nicht giebt[3]). Fast ebenso verhält sich das reine Pseudoaconitin, welches bei 104 bis 105° C. schmelzende Krystalle bildet, die in Wasser sich nur wenig lösen, in Alkohol und Aether leicht, und zwar noch leichter löslich sind, als die des Aconitins. Von den einfachen Salzen des Pseudoaconitins ist nur das salpetersaure krystallisirbar; von den Doppelsalzen scheidet sich das Goldsalz aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch aus.

Ein erheblicher Unterschied zwischen deutschem und englischem Aconitin liegt in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali. Erhitzt man das englische Präparat (in einem Silbertiegelchen) mit überschüssigem Kali unter Zusatz von wenig Wasser sehr vorsichtig bis zum ruhigen Schmelzen der Masse, so enthält die Schmelze, in Folge der Zersetzung des in jenem enthaltenen Pseudoaconitins, Protocatechusäure. Nimmt man die Schmelze in Wasser auf, macht die Lösung durch Salzsäure schwach sauer, filtrirt und fügt eine kleine Menge Eisenchlorid hinzu, so färbt sie sich blaugrün; auf Zusatz von wenig Sodalösung geht die Färbung in Blau, auf weiteren Zusatz in Braun oder

---

Base am nächsten. Ein durch Merck bezogenes derartiges Präparat bestand aus dem Nitrat der Base und bildete grosse, glasglänzende Krystalle, die keinen oder höchstens einen schnell vorübergehenden bitteren Geschmack zeigten, hintennach aber anhaltend scharf, kratzend schmeckten und bei ungefähr 185° C., anscheinend unter Zersetzung, schmolzen. In Schwefelsäure löste es sich ohne Färbung auf, ebenso nahm die Lösung in Phosphorsäure beim Verdampfen keine Färbung an. Das „französische Aconitin“ (von Hottot u. Liégois) soll fast in all' und jeder Beziehung identisch mit gutem deutschen Präparate sein.

[1]) Nicht immer! — Es werden — leider! — aus England unter obiger Bezeichnung auch aus *Aconitum Napellus* dargestellte und unserem deutschen Aconitin mehr oder weniger entsprechende Präparate zu uns gebracht.

[2]) Nepalin von Flückiger, Napellin von Wiggers.

[3]) Ein Präparat, welches ich von Merck bezogen habe, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Färbung auf; die Färbung verändert sich beim Stehen der Lösung nicht. Beim Erwärmen mit Phosphorsäure tritt schmutzig-hellgraue Färbung ein, die schliesslich in ein dunkles Grau übergeht.

Roth über. Da reines Aconitin aus *Aconitum Napellus*, ebenso wie „deutsches Aconitin“, beim Schmelzen mit Aetzkali Benzoesäure und keine Protocatechusäure oder höchstens Spuren derselben liefert, so würden hier jene Reactionen ausbleiben oder nur undeutlich eintreten. In toxikologischen Fällen wird man übrigens wohl kaum jemals von diesem verschiedenen Verhalten Gebrauch machen können; mir hat es wenigstens nicht gelingen wollen, mit einer kleinen Menge des englischen Präparates sicher die Protocatechusäurereactionen zu erhalten.

Curarin.

Das Curarin ist in dem Pfeilgift, dem Curare (*Urari*), enthalten, einer schwarzen extractartigen Masse, welche von den Indianern in Spanisch-Guayana und Nordbrasilien aus der Rinde verschiedener Strychnosarten bereitet wird. Die Zusammensetzung des Alkaloids, ebenso seine Eigenschaften, sind noch nicht genau bekannt. An der Luft zersetzt es sich schnell, indem es in eine braune, klebrige Masse übergeht. Es bildet vierseitige, farblose Prismen, ist sehr hygroskopisch, besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Aether und in Benzol, nur wenig in Amylalkohol und Chloroform. Mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure giebt es krystallisirbare Salze. Das Chromsäuresalz ist schwer löslich. Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol nehmen das Alkaloid weder aus alkalischer noch aus saurer wässeriger Lösung auf. Dieses Verhalten des Curarins gewährt ein Mittel zur Trennung desselben von den übrigen Alkaloiden, Narcein ausgenommen (Seite 59). Carbolsäure (Phenylalkohol) nimmt das Alkaloid sowohl aus neutraler, als auch aus saurer Lösung auf (Salomon).

Das Verhalten der Curarinlösung gegen die generellen Alkaloidreagentien, welche in der Mehrzahl noch in sehr verdünnter Lösung das Alkaloid fällen, bietet nichts Charakteristisches dar.

Concentrirte Schwefelsäure löst Curarin mit blassvioletter Farbe, die Lösung wird sehr allmälig schmutzig roth, dann nach einigen Stunden rosenroth. Die Reaction soll noch mit 0,00006 g sehr schön eintreten. Löst man eine kleine Menge des Alkaloids in 2 bis 3 cbcm sehr verdünnter Säure (1 : 50) und lässt man diese bei ungefähr 40° C. abdunsten, so nimmt die Lösung ebenfalls eine schön rothe, 1 bis 2 Stunden sichtbar bleibende Färbung an. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure löst anfangs violett-bräunlich, später rein violett; concentrirte Salpetersäure löst purpurroth (Dragendorff).

Giebt man zu der Lösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen rothes chromsaures Kalium, und bewegt man dieses in der Lösung hin und her, so kommt, wie bei dem Strychnin unter

denselben Umständen, eine schön blaue Färbung zum Vorschein. Während beim Strychnin diese Färbung wenig beständig ist, bald ins Violette, dann ins Rothe übergeht und vollkommen verschwindet, erfolgt dieser Uebergang bei dem Curarin viel allmäliger und es kann bei diesem die rothe Färbung Stunden, ja Tage hindurch bestehen bleiben (Dragendorff). Da sich ausserdem das Strychnin an einer anderen Stelle findet, als das Curarin, so ist eine Verwechselung beider Alkaloide nicht möglich[1]). Dazu kommt, dass Strychnin durch Schwefelsäure allein nicht gefärbt und auch von Salpetersäure ohne Färbung aufgenommen wird.

Besonders charakteristisch für Curarin ist sein physiologisches Verhalten. Sehr kleine Mengen desselben in Lösung Fröschen subcutan beigebracht, lassen die Athembewegungen und alle willkürlichen Bewegungen des Rumpfes und der Glieder aufhören, während die Pulsationen des Herzens, auch die peristaltischen Bewegungen des Darmes und die Reactionsfähigkeit der Muskeln gegen elektrische Reize fortdauern. Die Pupillen zeigen sich bei curarirten Thieren regelmässig erweitert.

Physostigmin.

Das Physostigmin (Eserin) ist der wirksame Bestandtheil der seit einiger Zeit in der Augenheilkunde angewandten Calabarbohnen, des Samens von *Physostigma venenosum.* Bis vor Kurzem wurde dasselbe nur in mehr oder weniger unreinem Zustande, meistens als eine firnissartige, im Exsiccator spröde werdende Masse in den Handel gebracht; jetzt wird auch das reine Alkaloid von Merck fabricirt und zum Verkauf angeboten. Dieses stellt farblose, anscheinend rhombische Krystalle dar, die zuweilen ein krystallinisches Pulver bilden, etwas über 100° C. schmelzen, keinen Geschmack zeigen und sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser auflösen. Die wässerige, anfangs farblose Lösung beginnt schon nach sehr kurzer Zeit sich zu röthen und ist nach einigen Stunden tief roth; Licht, Wärme, Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien befördern den Process; die rothen Lösungen können, vorausgesetzt, dass der Zersetzungsprocess noch nicht zu weit vorgeschritten ist, durch Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, und auch durch Thierkohle wieder entfärbt werden. Scheidet man das Alkaloid durch Natriumbicarbonat aus seinen Salzlösungen ab, so färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden roth. Es geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether, Benzol u. s. w. über, nicht aus saurer Lösung. Von den Salzen ist das

---

[1]) Curarin wird als Antidot bei Strychninvergiftungen angewandt. Das von Merck bezogene *Curarinum sulfuricum,* ein mikrokrystallinisches, hellochergelbes Pulver, gab die Curarinreactionen nicht eben schön.

salicylsaure das beständigste und am leichtesten in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich durch ihre Empfindlichkeit gegen Physostigmin: Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium aus. Platinchlorid fällt schon in einer Verdünnung von 1 : 250 nicht mehr. Goldchlorid erzeugt einen bläulichen Niederschlag, der sich bald unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure nimmt es ohne wesentliche Veränderung auf[1]). Chlorkalklösung färbt die Lösung des Alkaloids anfangs röthlich, bei weiterem Zusatz wird die Lösung entfärbt. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung der Base (noch bei einer Verdünnung 1:5000) einen gelblichen Niederschlag.

Sehr charakteristisch für Physostigmin ist seine physiologische Wirkung. Es verkleinert, selbst in sehr verdünnter Lösung auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend; noch 0,01 mg ruft Myosis hervor. Am besten eignet sich zu dem Versuche eine Katze.

Emetin.

Das Emetin ist der brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten der Ipecacuanhawurzel (Brechwurzel). Wegen der häufigen Anwendung derselben als Medicament (z. B. bei vermutheten Vergiftungen, als Emeticum) kann man bei gerichtlichen Untersuchungen auf Emetin stossen, welches übrigens höchstens bis zu etwa 1,5 Proc. in der Droge enthalten ist.

Das Emetin krystallisirt bei sehr langsamer Verdunstung aus Alkohol oder Aether, worin es, wie auch in Benzol, Chloroform und Essigäther, sehr leicht löslich ist, in feinen, weissen, bei 62 bis 65° C. schmelzenden Blättchen. Das von Merck erhaltene reine Präparat stellt ein gelbliches, stark elektrisches, selbst unter dem Mikroskope nicht deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver dar, welches bei 63 bis 67° C. schmilzt[2]). In Wasser, Benzol und Petroleumäther löst sich das Alkaloid schwer; im Sonnenlichte wird es schnell gelb gefärbt.

Das Verhalten der Lösungen der Emetinsalze, die, abgesehen von

---

[1]) Es wird behauptet, dass Schwefelsäure das Alkaloid mit gelber Farbe, wie Salpetersäure, löse, und dass die Lösung bald olivengrün werde; das Merck'sche Präparat ertheilt concentrirter Schwefelsäure, selbst in grosser Menge dieser zugefügt, höchstens eine bräunlich-gelbe Färbung, die sich weder beim Stehen, noch bei Erwärmung verändert.

[2]) Merck führt auch ein unreineres, braunes Präparat als *Emetinum coloratum* in seiner Preisliste auf.

dem salpetersauren und gerbsauren Salze, in Wasser leicht löslich sind und sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, gegen die in der Mehrzahl noch in starker Verdünnung fällenden allgemeinen Alkaloidreagentien bietet nichts Charakteristisches dar. Concentrirte Schwefelsäure löst das Emetin ohne Färbung auf; Fröhde's Reagens färbt es tief chokoladenbraun; fügt man schnell zu dem Gemisch einen Tropfen concentrirter Salzsäure, so tritt sofort eine tief blaue, bald in Grün übergehende Färbung ein[1]).

Zur weiteren Constatirung des Alkaloids bei toxikologischen Untersuchungen muss man zum physiologischen Experiment seine Zuflucht nehmen. Es wirkt, wie gesagt, brechenerregend. Man benutze, je nach der zu Gebote stehenden Menge, grössere oder kleinere Thiere. Bei subcutaner Einspritzung einer wässerigen Lösung von 2 mg Emetin treten nach Dragendorff bei einem Frosche die toxischen Erscheinungen noch deutlich ein. Veratrin wirkt ebenfalls heftig brechenerregend, ist aber von dem Emetin durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure bestimmt unterschieden.

Pikrotoxin.

Das Pikrotoxin, der giftige, krystallisirbare, stark bitter schmeckende Stoff der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*, gehört weder nach seiner Zusammensetzung, noch nach seinen Eigenschaften zu den Alkaloiden. Es enthält keinen Stickstoff und reagirt neutral.

In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin wenig löslich; von kochendem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt es beim Abkühlen und Verdunsten in farblosen, meistens sternförmig gruppirten Nadeln. Die Lösung wird nicht durch Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbstoff u. a. m. gefällt.

Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht, weil es keine Salze bildet, aber natronhaltiges Wasser löst es reichlicher; es hat also starken Basen gegenüber den Charakter einer schwachen Säure.

Weingeist löst es leicht; die Lösung giebt beim Verdunsten sehr charakteristische, lange, seidenglänzende Prismen. Auch Aether löst es ziemlich reichlich; die Lösung, wenn wasserfrei, hinterlässt es beim Verdunsten pulverig oder schuppig, nicht in Prismen. In Amylalkohol und Chloroform ist es ebenfalls reichlich löslich.

Aus einer wässerigen neutralen oder sauren Lösung wird das Pikrotoxin beim Schütteln mit Aether oder Amylalkohol in diese über-

[1]) Diese schöne, von Podwyssotzki angegebene Reaction soll leider nicht specifisch sein. Der Entdecker derselben theilt mit, dass er in ähnlicher Weise auch mit „verschiedenen anderen Alkaloiden" lebhafte Farbenerscheinungen erhalten habe, ohne sich aber hierüber weiter auszulassen.

geführt. Dadurch wird seine Trennung von den Alkaloiden (Colchicin ausgenommen) ermöglicht [1]). Auch in Chloroform geht es aus saurer Lösung über. Benzol und Petroleumäther entziehen es weder der neutralen, noch der sauren Lösung. Aus der alkalischen Lösung geht es nicht in bemerkbarer Menge in Aether über (v. Pöllnitz).

Giebt man zu einer Lösung des Pikrotoxins in natronhaltigem Wasser (Wasser und einige Tropfen Natronlauge) einen Tropfen oder einige Tropfen Fehling'scher Flüssigkeit [2]) und erwärmt gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. In dieser Hinsicht verhält sich also das Pikrotoxin wie Traubenzucker (Stärkezucker) und wie manche andere indifferente organische Stoffe (Becker). Auch darin hat es Aehnlichkeit mit reducirendem Zucker, dass es in seiner alkalischen Lösung beim Erwärmen Zersetzung erleidet; die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth; ja schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch alkalische Basen allmälig verändert.

Uebergiesst man Pikrotoxin in einem Porcellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich orangeroth und löst sich mit gelber, höchstens röthlichgelber Farbe in der Säure auf. Breitet man die Lösung in dem Schälchen dünn aus und lässt vereinzelte Tropfen einer Lösung von rothem chromsaurem Kalium hineinfallen, so werden diese sofort schön rothbraun umrändert; die Färbung geht in Folge der Vermischung der beiden Flüssigkeiten bald in ein schmutziges Braun über und macht, wenn man durch Umrühren mit einem Glasstäbchen völlige Mischung herbeiführt, schliesslich einem schönen Grün Platz.

Mischt man Pikrotoxin innig mit dem 3- bis 4fachen Salpeter, und befeuchtet man das Gemisch mit Schwefelsäure, so ist keine Veränderung wahrzunehmen; fügt man nun aber soviel concentrirte Kalilauge hinzu, dass das Gemisch ziemlich stark alkalisch reagirt, so kommt eine röthlichgelbe Färbung zum Vorschein, die aber nicht beständig ist. Langley, von welchem diese Reaction gefunden ist, sagt, dass sie einem dem Pikrotoxin anhängenden stickstoffhaltigen Körper zukomme, nicht dem völlig reinen Pikrotoxin, Köhler vindicirt sie dem reinen Pikrotoxin.

Digitalin.

Unter dem Namen Digitalin kommen im Handel Präparate vor, welche meistens eines einheitlichen Charakters entbehren, vielmehr Ge-

---

[1]) Wenn die Lösung Weinsäure enthält, geht diese in den Aether ein, ebenfalls Milchsäure, was sehr zu beachten ist.

[2]) Man löse 1 Thl. Kupfervitriol und 3 Thle. Weinsäure in 20 Thln. Wasser und füge soviel Natronlauge hinzu, als zur Herstellung einer klaren blauen Lösung erforderlich ist. Die Flüssigkeit darf nicht schon beim Erhitzen für sich Kupferoxydul abscheiden.

menge der verschiedenen, wirksamen Bestandtheile des wildwachsenden Fingerhutes *(Digitalis purpurea)*, sowie von deren Zersetzungsproducten sind, und, je nach ihrer von der Bereitungsweise abhängenden Zusammensetzung, verschiedene chemische, physikalische und physiologische Eigenschaften besitzen. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Digitalisbestandtheile nicht zu den Alkaloiden, sondern zu den Bitterstoffen oder zu den Glycosiden; während sie physiologisch qualitativ sich annähernd gleich, nämlich die Herzthätigkeit verlangsamend, äussern, bieten sie hinsichtlich ihrer quantitativen Wirkung auf den thierischen Organismus erhebliche Differenzen dar. Der wirksamste der Digitalisbestandtheile ist das Digitoxin. Gegen Reagentien verhalten sie sich trotz ihres verschiedenen chemischen Charakters ähnlich.

Das deutsche Digitalin, dessen Hauptbestandtheil nach Schmiedeberg das Digitalein ist [1]), bildet ein gelbliches oder gelblich weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver. Es löst sich schon in kaltem Wasser. Die Lösung ist trübe, schmeckt bitter, reagirt neutral, schäumt stark beim Schütteln, und wird in nicht zu verdünntem Zustande durch Gerbstoff stark gefällt. Säuren erhöhen die Löslichkeit nicht. Von Weingeist und Amylalkohol wird es vollständig, von Aether, Benzol und Chloroform theilweise, von Petroleumäther nicht gelöst; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand. Es geht aus saurer und aus alkalischer Lösung in Aether und Benzol nur theilweise über; Chloroform und Amylalkohol entziehen es seiner sauren Lösung vollständig, Petroleumäther nimmt nichts daraus auf (S. 70, Anm.).

Mit starker Salzsäure erwärmt entsteht eine grünliche oder bräunliche Lösung, und es zeigt sich, nach dem Verdünnen, ein eigenthümlicher, süsslicher Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht. Noch deutlicher tritt der Geruch hervor, wenn man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure einkocht. Feuchte Rückstände vom Verdampfen seiner Lösungen haben denselben Geruch.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlich brauner Färbung, welche nach längerer Zeit in ein, je nach der Concentration der Lösung, mehr oder weniger reines Kirschroth übergeht. Löst man, in einem

---

[1]) Ausserdem enthält es wechselnde Mengen der übrigen Digitalisbestandtheile: Digitonin, Digitalin (nach Schmiedeberg), Digitoxin u. s. w. Die Darstellung des Präparates entspricht im Allgemeinen der des französischen Digitalins, des Digitalins von Homolle; sie unterscheidet sich davon nur dadurch, dass das Präparat schliesslich noch mit Wasser extrahirt und die resultirende wässerige Lösung eingedunstet wird. Das deutsche Präparat besteht hiernach aus dem wasserlöslichen Theile des französischen. Letzteres wird in weissen oder gelblich weissen Warzen oder Schuppen in den Handel gebracht und verhält sich gegen Reagentien unserem Präparate ähnlich. Von concentrirter Salzsäure soll es wie dieses anfangs mit gelblicher, bald jedoch in Smaragdgrün übergehender Farbe gelöst werden.

Schälchen oder Uhrglase, eine geringe Menge Digitalin in der Säure, und rührt man dann die Lösung mit einem Glasstäbchen um, das in Bromwasser (das braune über Brom stehende Wasser) getaucht ist, so kommt eine violettröthliche Färbung zum Vorschein. Die Färbung, welche ganz an die Farbe der Blüthen der *Digitalis purpurea* erinnert, ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde, je weniger braun die Schwefelsäure durch das Digitalin gefärbt ist (Grandeau, Herbst). Die Reaction ist äusserst empfindlich, und sie ist auch sehr charakteristisch, da nur das Delphinin eine ähnliche Reaction giebt. Dieses geht aber nicht aus saurer Lösung in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. über. Man hüte sich vor zuviel Bromwasser; je weniger Substanz angewandt wurde, desto dünner sei das Glasstäbchen. Bei mehr Substanz wende man das Glasstäbchen, in Bromwasser getaucht, wiederholt an. Dragendorff benutzt statt des Bromwassers eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali in 5 Thln. Wasser, in welche er soviel Brom eingetragen hat, dass die Flüssigkeit gerade dauernd gelb gefärbt ist. Auch die Lösung des Digitalins in sehr viel Schwefelsäure hat eine zarte röthliche Farbe, welche schon Grandeau mit der Farbe der Blüthen der Digitalis vergleicht.

Erwärmt man die wässerige Lösung des Digitalins mit einigen Tropfen Phosphormolybdänsäure, so färbt sie sich schön grün und nimmt dann auf Zusatz von wenig Ammoniak eine blaue Färbung an.

Löst man eine Spur Digitalin, nebst einer geringen Menge gereinigter Galle (*Fel tauri depuratum* der Officinen) in einem Schälchen in Wasser, fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt dann auf 60 bis 80° C. (nicht stärker), so färbt sich die Flüssigkeit, wie bei der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction, prächtig roth (Brunner). Erwärmt sich in Folge des Zusatzes der Schwefelsäure die Flüssigkeit hinreichend, so tritt natürlich die Reaction von selbst ein [1]).

---

[1]) Das Digitalin von Nativelle besteht hauptsächlich aus dem Digitoxin von Schmiedeberg. Es soll weisse, erst langsam einen bittern Geschmack entwickelnde Krystalle bilden, selbst in heissem Wasser kaum löslich sein und sich auch nicht in Aether und Benzol, dagegen leicht in Alkohol und Chloroform auflösen. Concentrirte Schwefelsäure soll es mit grüner, durch Brom in Johannisbeerroth übergehender Farbe aufnehmen, und kochende Salzsäure dadurch grünlichgelb, später smaragdgrün gefärbt werden. Von dem reinen Digitoxin (Schmiedeberg's) wird behauptet, dass es von siedender Salzsäure mit gelbgrüner, von Schwefelsäure mit bräunlicher oder grünlichbrauner, durch Brom keine Veränderung erleidender Farbe gelöst werde. Das „*Digitalinum crystallisatum*", welches ich von Merck erhalten habe, war ein weisses, kryptokrystallinisches, fast geschmackloses Pulver, in Alkohol und Amylalkohol löslich, unlöslich in Aether und Benzol, zum grössesten Theil sich in Chloroform lösend. Mit kaltem Wasser gab es eine trübe, beim Schütteln schäumende Lösung, die sich auch beim Erhitzen bis zum Sieden nicht völlig klärte. In kalter Salzsäure löste sich das Präparat fast ohne Färbung

Cantharidin.

Das Cantharidin ist derjenige Bestandtheil der sogenannten spanischen Fliegen oder Canthariden (*Lytta vesicatoria*), auf welchem die blasenziehende Wirkung derselben beruht. Es enthält keinen Stickstoff, ist kein Alkaloid, besitzt vielmehr den Charakter eines Säureanhydrids und geht mit Basen ausgeprägte Salze ein. Es bildet kleine, farblose, glänzende, bei 210° C. schmelzende, rhombische Schüppchen von neutraler Reaction, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich sehr schwer in heissem Wasser, leichter in säurehaltigem Wasser auflösen. Kali- oder natronhaltiges Wasser löst es sehr leicht. Die Lösung enthält salzartige Verbindungen des Cantharidins [1]). Alkohol löst es in geringer Menge, Aether wie Benzol lösen es reichlicher, Chloroform, Aceton und Essigäther sehr reichlich. Auch in fetten und ätherischen Oelen ist es auflöslich. Diese Lösungen wirken selbst bei sehr geringem Gehalte an Cantharidin stark reizend und blasenziehend auf die Haut.

Es ist an sich wenig flüchtig, verflüchtigt sich aber aus seiner siedenden Lösung in Wasser und Weingeist in geringer Menge.

Die mittelst der erforderlichen Menge von Kali- oder Natronlauge dargestellten Lösungen des Cantharidins werden, in nicht zu verdünntem Zustande, durch Chlorcalcium, Chlorbarium, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber weiss, durch schwefelsaures Kupfer grau gefällt. Aether, Benzol, namentlich Chloroform und Essigäther entziehen es seiner sauren, nicht seiner alkalischen wässerigen Lösung.

Da charakteristische Reactionen auf Cantharidin nicht bekannt sind, so muss man zur Constatirung desselben wiederum zum physio-

---

auf; bei längerem Erwärmen nahm die Lösung unter Abscheidung von Flocken eine grünbraune, unter Umständen auch eine im durchfallenden Lichte braune, im auffallenden Lichte blaue Färbung an. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich anfangs mit gelblicher Farbe auf, welche bei Zusatz von Bromwasser in ein nicht gerade reines und intensives Roth verwandelt wurde; beim Stehen an der Luft aber färbte sich die Lösung vom Rande aus zart violettroth. Die wässerige, mit Phosphormolybdänsäure versetzte Lösung des Digitalins nahm beim Erwärmen nur eine grünliche Färbung an.

[1]) Diese salzartigen Verbindungen sind nicht auf das Cantharidin, sondern auf eine aus diesem durch Aufnahme von Wasser entstehende Verbindung, die Cantharidinsäure, zu beziehen. Wird die Lösung eines Salzes dieser Säure mit einer mineralischen Säure versetzt, so scheidet sich nicht Cantharidinsäure, sondern, unter Abspaltung von Wasser, Cantharidin aus. Das Cantharidin ist hiernach als das Anhydrid der Cantharidinsäure aufzufassen; es steht in derselben Beziehung zu dieser, wie beispielsweise das Santonin zu der Santoninsäure.

logischen Experimente greifen. Zu dem Zwecke nimmt man die Verbindung in etwas heissem Provenceröl auf, tränkt mit der Lösung ein Läppchen von Leinwand (oder Charpie) und befestigt dieses mittelst Heftpflaster auf dem Oberarme oder der Brust. Es wird bald Röthung der Haut resp. Pustel- oder Blasenbildung auf derselben eintreten. Die blasenziehende Wirkung des Cantharidins kann noch mit 0,00014 g constatirt werden. Auch die Lösungen der salzartigen Verbindungen des Cantharidins wirken blasenziehend.

Ptomaine (Leichen- oder Cadaveralkaloide). Syn: *Septicine.*

Unter obigen Namen begreift man eine Kategorie von basischen Verbindungen, welche sich unter dem Einfluss der Fäulniss und Verwesung in thierischen (auch pflanzlichen) Materialien, wahrscheinlich aus den Eiweissstoffen derselben, bilden, und die deshalb nicht selten in faulenden Leichentheilen, besonders in den der gerichtlich-chemischen Untersuchung am häufigsten unterstellten Eingeweiden, angetroffen werden. Die Bedeutung dieser Verbindungen für die gerichtliche Chemie, speciell für die Ausmittelung der Alkaloide, ergiebt sich daraus, dass sie in ihrem allgemeinen Verhalten gegen Lösungsmittel, wie gegen Reagentien, den pflanzlichen Alkaloiden gleichen, ja dass einzelne unter ihnen sogar für ganz bestimmte Pflanzenbasen charakteristische Reactionen geben und sich auch hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung jenen an die Seite stellen. Es liegt auf der Hand, dass das Vorkommen derartiger Stoffe in Leichentheilen die Sicherheit des chemischen Nachweises von Pflanzenbasen in nicht geringem Grade gefährden und unter Umständen die Beantwortung der Frage, ob eine bei einer forensischen Untersuchung abgeschiedene giftige Base wirklich ein von aussen eingeführtes Alkaloid pflanzlichen Ursprungs oder ein erst nach dem Tode durch Fäulniss entstandenes Ptomain sei, dem Bereiche der Möglichkeit entrücken muss. So sind die Ptomaine für die gerichtliche Chemie keineswegs lediglich von theoretischer, sondern zugleich von einer eminent praktischen Bedeutung, und sie haben diese denn auch bereits mehrfach gezeigt. Die Literatur hat eine Anzahl von Criminalfällen verzeichnet, in denen Sachverständige offenbar Ptomaine für ein Pflanzenalkaloid gehalten und dadurch Criminalprocesse heraufbeschworen haben, deren Ausgang leicht zum Justizmorde hätte führen können! So z. B. in dem durch den Tod des italienischen Generals Gibbone herbeigeführten, zu Rom verhandelten Criminalprocesse, in welchem der Bediente des Verstorbenen einer mit Delphinin oder einer delphininhaltigen Substanz bewirkten Intoxication geziehen wurde, weil die ersten Sachverständigen aus den Eingeweiden das Delphinin genannte Gemenge der Pflanzenbasen der Rittersporнarten isolirt zu haben glaub-

ten. Francesco Selmi, der leider zu früh für die Wissenschaft verstorbene italienische Chemiker, dessen unermüdlicher Forschungseifer unsere Kenntnisse über die Ptomaine weitaus am meisten gefördert hat, bewies dann aber in dem ihm in diesem Falle übertragenen Superarbitrium völlig überzeugend, dass das vermeintliche Delphinin eines der von ihm zu jener Zeit schon wiederholt beobachteten und studirten Ptomaine sei. Ein anderer Fall betrifft die angebliche Vergiftung der Wittwe Sonzogno in Cremona, in deren exhumirten Leichentheilen die ersten Experten Morphin gefunden zu haben wähnten, während wiederum Selmi den unanfechtbaren Beweis dafür lieferte, dass die für Morphin angesehene Substanz nichts anderes, als ein Ptomain war. In einem dritten, ebenfalls in Italien, zu Verona, verhandelten Falle, in welchem die Anklage auf Vergiftung mit einer Pflanzenbase lautete, verhinderte lediglich die Erwägung, dass es sich bei den Ergebnissen der Analyse um eine Täuschung und Verwechselung mit einem Ptomaine handeln könne, die Verurtheilung des Angeklagten. Dieser Fall ist namentlich deshalb interessant, weil dabei ein Gift in Frage kam, welches so prägnante und charakteristische Reactionen bietet, wie kaum eine andere Pflanzenbase, nämlich Strychnin[1])! Die Bedeutung, welche die innerhalb der Cadaver sich bildenden organischen Basen für die forensische Chemie besitzen, dürfte aber in auffälligster Weise die Thatsache bekunden, dass der italienische Justizminister im Jahre 1880 sich bewogen gesehen hat, eine aus namhaften Chemikern und Pharmakologen Italiens zusammengesetzte Commission zur genauen wissenschaftlichen Prüfung der Leichenalkaloide einzusetzen! Auch die deutsche Criminalstatistik hat Fälle verzeichnet, wo die Verwechselung von Ptomainen mit giftigen Pflanzenbasen von Seiten der Experten Weiterungen veranlasste und wohl zu Justizirrthümern hätte führen können. So wurde z. B. gelegentlich eines vor mehreren Jahren hier in Braunschweig verhandelten Criminalfalles ein aus der Leiche eines mit Arsenik vergifteten Mannes abgeschiedenes flüssiges Ptomain, irrthümlicher Weise, von dem erstinstanzlichen chemischen Sachverständigen mit voller Bestimmtheit für Coniin angesprochen! Die schwierige Lage, worin sich aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen der chemische Sachverständige unter Umständen, in Fällen, wo es sich um den Nachweis von pflanzlichen Alkaloiden handelt, befindet, kann nun aber noch dadurch verstärkt werden, dass auch in verdorbenen Nahrungsmitteln nicht selten toxische Stoffe enthalten sind, welche das allgemeine Verhalten der Alkaloide

---

[1]) Die oben erwähnten Processe sind von Th. Husemann in einer Reihe von in höchstem Grade lesenswerthen Abhandlungen beleuchtet worden. Diese: „Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie" betitelten Abhandlungen finden sich im Archiv für Pharmacie (Rhe. 3) Bd. 16, 17, 19, 20 und 21 resp. S. 169, 327, 187, 270, 401 und 481.

zeigen und unzweifelhaft in naher Beziehung zu den Ptomainen stehen. So ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei den Vergiftungen durch verdorbene Wurst oder Käse ptomainartige Körper eine hervorragende Rolle spielen, wie man gegenüber neueren Forschungen annehmen darf, dass eine sehr verderbliche Volkskrankheit Italiens und einiger anderer Länder, in denen der Mais einen Hauptbestandtheil der Nahrung bildet, das Pellagra, durch alkaloidische Stoffe entsteht, welche sich auf dem Wege der Fäulniss aus den Bestandtheilen des Mais bilden. Einzelne aus faulendem Mais dargestellte derartige Körper wirkten tetanisirend, wie Strychnin, während andere, unter abweichenden Bedingungen entstandene Fäulnissprodukte des Samens eine narkotisirende und lähmende, bisweilen zugleich eine dem Nicotin ähnliche Wirkung verursachten [1]). Endlich wird die Gefahr einer Verwechselung von pflanzlichen Alkaloiden mit anderen, nicht von aussen den Untersuchungsobjecten zugeführten basischen Stoffen noch dadurch vergrössert, dass man ganz neuerdings selbst im normalen lebenden Thierkörper, z. B. im Speichel und im Harne ptomainartigen Verbindungen begegnet ist [2])!

Was nun die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaine anlangt, so sind einzelne stark giftig, andere sind es in geringerem Grade oder gar nicht [3]); einige derselben sind flüssig und zum Theil so flüchtig, dass sie schon mit siedendem Aether verdampfen, andere flüssig und weniger oder gar nicht flüchtig, noch andere fest und krystallinisch. Ihr Geschmack ist häufig ein scharfer, selten ein bitterer; auf der Zunge verursachen sie meistens Vertaubung. Sehr verschieden verhalten sie sich gegen Lösungsmittel; während Petroleumäther und auch Benzol einer sauren Lösung keins der bekannten

---

[1]) Mehr und mehr neigt die neuere Medicin zu der Annahme, dass eine ganze Anzahl von Infections- und Darmkrankheiten, bei welchen der Tod oft ganz plötzlich erfolgt, auf der raschen Bildung toxisch wirkender Substanzen auf fermentativem Wege im Organismus selbst beruhe. In diesem Sinne hat sich z. B. Prof. Maas aus Freiburg auf dem letzten Congress der Deutschen chirurgischen Gesellschaft zu Berlin ausgesprochen. Nach ihm sollen Bacterien aus den Eiweisskörpern jene giftigen Alkaloide erzeugen.

[2]) Daran, dass der Mensch seinem Körper nicht selten mittelst der Nahrungsmittel Alkaloide oder alkaloidähnliche Stoffe zuführt — man denke nur an das Caffeïn im Kaffee und Thee, das Theobromin im Cacao — hätte ich wohl schon früher erinnern sollen.

[3]) Es ist wohl interessant genug, um hier erwähnt zu werden, dass die toxischen Eigenschaften der Ptomaine selbst wilden Völkerschaften bekannt sind. Taplin behauptet (New. Rem. 1879), dass die Narrinjeris, die Bewohner des unteren Murray in Süd-Australien, sich zum Tödten ihrer Feinde der jauchigen Masse bedienen, welche bei der Fäulniss von Leichentheilen entsteht. Mit jener Masse bestreichen sie Knochensplitter, womit sie die Haut des zu tödtenden Feindes ritzen. Der Tod soll bald, und unter heftigen Schmerzen erfolgen.

Ptomaine entzieht, nimmt Aether einige daraus auf; die Mehrzahl der Fäulnissbasen geht aus alkalischer Flüssigkeit in Aether über, andere werden nur durch Chloroform, noch andere nur durch Amylalkohol aufgenommen; der Rest endlich ist in keinem der genannten Medien löslich, er wird demnach bei Untersuchungen auf Alkaloide in dem Ausschüttelungsrückstande verbleiben. Wie sich die Ptomaine gegen Lösungsmittel verschieden verhalten, so auch gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien. Einige geben mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure u. a. m. Niederschläge, andere werden durch die genannten Reagentien nicht gefällt; mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefert die Mehrzahl krystallinische Verbindungen. Als Producte einer in der Regel bei Ausschluss von Luft, oder doch wenigstens bei unvollkommenem Zutritt derselben, stattgefundenen Fäulniss, wo also der Sauerstoff höchstens eine untergeordnete Rolle spielen konnte, zeichnen sich die Ptomaine im Allgemeinen, namentlich aber die, welche bei Anwendung des Stas-Otto'schen Verfahrens aus alkalischer Lösung in Aether übergehen, durch stark reducirende Eigenschaften aus, führen z. B. meistens momentan rothes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz über (Brouardel und Boutmy). Da jedoch eine ganze Anzahl pflanzlicher Alkaloide das gleiche oder ein ähnliches Verhalten zeigt, d. h. mehr oder weniger schnell und ausgiebig Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt — ich mache hier nur auf Morphin, Apomorphin, Narcein, Codein, Veratrin, Strychnin, Brucin, Atropin, Aconitin, Nicotin, Coniin, sowie auf Digitalin und Pikrotoxin aufmerksam — so bietet dasselbe durchaus nicht in jedem Falle ein Mittel zur Unterscheidung eines vegetabilischen Alkaloids von einem Fäulnissalkaloide dar [1]). Mit verschiedenen Reagentien liefern die Ptomaine Farbenerscheinungen, welche denen einzelner Pflanzenalkaloide, z. B. Morphin, Veratrin, Delphinin, Aconitin, mehr oder weniger gleichen; gewöhnlich ähnelt jedoch das Pflanzenalkaloid nur mittelst der einen oder der anderen seiner specifischen Reactionen, durchaus nicht mittelst der Gesammtheit dieser einem Ptomain, weicht in seinem übrigen Verhalten von diesem ab. Auch hinsichtlich der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaine meistens wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie nach ihren äusseren Eigenschaften und dem Verhalten gegen Reagentien die grösseste Analogie zeigen.

Berücksichtigt man, aus welch' heterogenen thierischen oder pflanzlichen Substanzen, und unter wie verschiedenen Bedingungen sich Ptomaine bilden können, so begreift sich, dass die Zahl der dieser Kategorie von Stoffen angehörenden, jedoch durch ihr chemisches, physikalisches und physiologisches Verhalten von einander unterschie-

---

[1]) Vergl. Gautier, Bull. de l'Acad. de Méd. Nr. 20, p. 620, 1881, sowie Beckurts, Archiv d. Pharm. (Rhe. 3), Bd. 20, p. 104.

denen Individuen keine kleine sein kann, und zieht man zugleich in Betracht, dass die Wissenschaft erst kurze Zeit diesen Verbindungen ihre Aufmerksamkeit zugewandt hat, so kann es auch nicht Wunder nehmen, dass die Einzelkenntniss derselben noch eine sehr unvollständige ist [1]). Nachdem übrigens bei dem vielseitigen Interesse, die dieselben erregen, nicht nur Chemiker und Toxikologen, sondern auch Pathologen sich mit einem gewissen Eifer ihrem Studium hinzugeben begonnen haben, ist wohl anzunehmen, dass ihre Zahl noch vermehrt, aber auch ihre chemische Natur und Entstehung bald aufgeklärt werden wird. Uns interessiren natürlich namentlich diejenigen Ptomaine, welche mit dem einen oder anderen pflanzlichen Alkaloide Aehnlichkeit besitzen und deshalb bei forensischen Untersuchungen zu Irrthümern verleiten können. In Folgendem sollen die wichtigsten dieser in Kürze besprochen werden [2]).

Den flüssigen pflanzlichen Alkaloiden ähnliche Ptomaine sind verhältnissmässig häufig in den Eingeweiden von in Fäulniss übergegangenen, längere Zeit inhumirten Leichen, sowohl auf natür-

---

[1]) Die meisten Experimentatoren haben die bei der Verwesung und putriden Umsetzung aus thierischen Substanzen entstehenden Basen nur in Gestalt von Extracten unter Händen gehabt. Erst in jüngster Zeit ist es L. Brieger und auch E. und H. Salkowski gelungen aus den Fäulnissproducten von Eiweisskörpern wohl charakterisirte Basen „Peptotoxine" in zur Analyse hinreichend reiner Form darzustellen. Die Letzteren halten es für ziemlich feststehend, dass diese Peptotoxine in die Reihe der der Formel $C_n H_{2n+1} NO_2$ entsprechenden „Glycine" gehören.

[2]) Ein näheres Eingehen auf diese Körper gestatten begreiflich die dieser „Anleitung" gesteckten Grenzen nicht. Für diejenigen, welche sich weiter mit dem Gegenstande bekannt machen wollen, erwähne ich, dass Selmi im Jahre 1881 ein grösseres, über 300 Seiten umfassendes Werk: „*Ptomaine od alcaloidi cadaverici e prodotti analoghi da certe malatti in correlazione colla medicina legale*" (Ueber Ptomaine oder Leichenalkaloide und analoge Producte gewisser Krankheiten in ihrer Beziehung zur gerichtlichen Medicin) herausgegeben hat, nachdem er bereits im Jahre 1878 seine etwa sechsjährigen Erfahrungen über die in Rede stehenden Verbindungen in einer kleinen unter ähnlichem Titel und wie das grössere Werk zu Bologna erschienenen Schrift zusammengestellt hatte. Ein ausführliches Capitel über Ptomaine findet sich in dem „*Précis de toxicologie*" von A. Chapuis, Paris 1882, und zur Orientierung über den Gegenstand ist recht wohl ein vor der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. gehaltener Vortrag von C. Willgerodt geeignet, welcher unter dem Titel: „Ueber Ptomaine mit Bezugnahme auf die bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu berücksichtigenden Pflanzengifte" zu Freiburg 1882 erschienen ist. Kurze fortlaufende Mittheilungen über die wichtigsten einschlägigen Publicationen haben auch die letzten zehn Jahrgänge der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft sowie die Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius gebracht, und eine Fülle von wichtigen Daten enthalten die bereits erwähnten, lichtvollen Abhandlungen von Husemann, denen auch ich für dieses Werkchen manches sich auf den Gegenstand Beziehende entnommen habe.

lichem Wege, als auch nach Giftgenuss verstorbener Personen gefunden worden. Diese Ptomaine sind farblose oder gelblich gefärbte, stark alkalisch reagirende, dünnflüssige bis dickflüssige Flüssigkeiten von mehr oder minder ausgeprägtem, häufig an Coniin oder an Nicotin erinnerndem Geruche und scharfem, tabakartigem Geschmacke, zu einem Theil nicht giftig, zum anderen Theil von toxischer Wirkung, entweder in Wasser löslich oder darin unlöslich; etliche gehen aus saurer und aus alkalischer Lösung in Aether über, andere können nur der alkalischen Lösung durch Aether entzogen werden. Auch in ihrem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen diese Cadaveralkaloide nicht selten mit Coniin oder mit Nicotin eine grosse Aehnlichkeit.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Intestinis eines plötzlich verstorbenen Kindes auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode (siehe unten) erhielt Schwanert im Jahre 1874 [1]), durch Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung aus der alkalischen Lösung der Leichentheile, einen flüssigen alkaloidischen Körper, der seiner leichten Flüchtigkeit und seines eigenthümlichen Geruches wegen weder für Coniin noch für Nicotin angesprochen werden konnte. Die Vermuthung, dass derselbe putriden Ursprunges sei [2]), fand ihre Bestätigung dadurch, dass es gelang, den gleichen basischen Körper mittelst des gleichen Verfahrens aus etwa

---

[1]) Zur Nachweisung von Alkaloiden in Leichentheilen. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft VII, 1332.

[2]) Schon 1866, mit welchem Jahre die eigentliche Geschichte der Cadaveralkaloide beginnt, hatten H. Bence Jones und A. Dupré aus menschlichen und thierischen Organen, namentlich aus den Nieren, einen alkaloidartigen Körper, den sie später aus allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers mittelst Aether (aus alkalischer, nicht aus saurer Lösung) extrahiren konnten, gewonnen, dessen Sulfatlösung blau fluorescirte, wie die des schwefelsauren Chinins; sie gaben jener Base den Namen „animalisches Chinoidin" (vergl. Zeitschr. f. Chemie 1866, 348, und Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1491). Nachdem sodann das Studium der Cadaveralkaloide sieben Jahre so gut wie geruht hatte, theilte Selmi unter dem 9. Februar 1873 in den Acten der Akademie zu Bologna mit (i. A. Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 143), dass er bei Behandlung von gefaulten, wie frischen Eingeweiden, nach der Stas-Otto'schen Methode zur Aufsuchung von pflanzlichen Alkaloiden, wiederholt basischen Stoffen begegnet sei, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen gaben, stark reducirende Eigenschaften besassen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine violettrothe Farbe lieferten. Selmi bewies, dass hier weder Kreatin oder Kreatinin, noch Tyrosin, Leucin oder Glycin vorlagen, sondern eigenthümliche, durch Fäulniss aus eiweissartigen Stoffen entstandene Körper. Diese Mittheilung des verdienstvollen italienischen Chemikers wirkte ausserordentlich anregend. Zunächst veranlasste sie im Juli 1874 Rörsch und Fassbender (Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 1064) darauf aufmerksam zu machen, dass sie schon 1871 bei der gerichtlich-chemischen Untersuchung einer Leiche nach der Stas-

bei 30° C. 16 Tage gestandenen und vollständig putriden Organen (Milz, Nieren, Leber und Gedärmen) einer Person zu gewinnen, die unzweifelhaft auf natürlichem Wege gestorben war. Schwanert beschreibt das Ptomain als ein gelbliches Oel, welches schon mit siedendem Aether sich bemerkbar verflüchtigte, für sich bereits langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig beim Erwärmen verdampfte, rothes Lackmuspapier stark bläute, eigenthümlich, an Propylamin erinnernd, roch, etwas widerlich, aber nicht bitter, schmeckte und stark reducireude Eigenschaften besass. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure hinterliess beim Verdunsten leicht zerfliessliche, weisse, aus kleinen spitzen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich waren und auf Zusatz von Natronlauge weisse, unangenehm riechende Dämpfe entwickelten.

Die anfangs farblose Lösung des salzsauren Salzes in concentrirter Schwefelsäure wurde allmählich schmutzig braungelb, beim Erwärmen für sich graubraun, unter Zusatz von Molybdänsäure erwärmt prachtvoll blau, dann grau; mit Kaliumbichromat färbte sich die Lösung in Schwefelsäure röthlich braun, bald grasgrün; in Salpetersäure löste sich die Verbindung mit gelber Farbe. Die weingeistige Lösung des Hydrochlorats gab mit Platinchlorid einen schmutzig gelben, mikro-

---

Otto'schen Methode (aus Leber, Milz und Nieren, nicht aus Magen und Darm, welche in Folge von gegebenem Brechweinstein auffallend leer waren), sowohl aus saurer, wie aus alkalischer Lösung durch Aether einen starren, unkrystallisirbaren, geschmacklosen Stoff von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide erhalten hätten, der weder mit Colchicin, Veratrin, Atropin und Digitalin, noch mit Strychnin, Brucin u. A. m. identisch sein konnte. Auch aus frischer Ochsenleber zogen sie nach demselben Verfahren, aus saurer und alkalischer Lösung, durch Aether ein Alkaloid aus; ebenso Gunning, welcher bei Gelegenheit einer stattgefundenen Leberwurstvergiftung in Middelburg gesunde, gekochte Leber auf alkaloidische Stoffe prüfte. Bald nachher publicirten weitere Beobachtungen über Fäulnissalkaloide: Gude (Pharm. Zeitung 1874), Brix (ibid.), Hager (Pharm. Centralhalle 1874, Nr. 52), Oldekop (ibid. 1875, Nr. 8) u. A. m. — Auffallender Weise reclamirt der französische Chemiker Gautier — (Unkenntniss der einschlägigen Literatur oder Arroganz?) — für seine Person die Priorität der Entdeckung der Ptomaine, wenngleich er erst nach dem Jahre 1870 einer Fäulnissbase begegnete — und noch dazu Selmi gegenüber, dem es trotz seiner eminenten Verdienste um die Kenntniss der in Rede stehenden Verbindungen, meines Wissens, nie in den Sinn gekommen ist, die Priorität für sich in Anspruch zu nehmen!! Uebrigens hat nach einer Mittheilung von Hager (Pharm. Centralhalle 1874, 425) schon lange vor Bence Jones, bereits im Jahre 1865, der Medicinalassessor Marquardt in Stettin bei einer Untersuchung von menschlichen Eingeweiden auf Alkaloide eine dem Coniin ausserordentlich verwandte undefinirbare Base beobachtet, welche nur dadurch von jenem unterschieden war, dass ihre wässerige Lösung beim Erwärmen sich nicht trübte. Hiernach wäre diese Base das erste bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefundene Ptomain.

krystallinischen, mit Goldchlorid einen blassgelben, amorphen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, mit Jodjodkalium einen hellbraunen, mit Kaliumquecksilberjodid einen schmutzig weissen Niederschlag; durch Kaliumcadmiumjodid wurde sie nicht gefällt, durch Gerbsäure langsam getrübt; mit Phosphormolybdänsäure gab sie einen gelben, zusammenballenden, durch Ammoniak sich bläuenden Niederschlag. Physiologische Versuche wurden mit dem Alkaloide leider nicht angestellt.

Ein mit keinem der bekannten flüssigen und flüchtigen pflanzlichen Alkaloiden zu identificirendes, in Aether und auch in Petroleumäther leicht lösliches Alkaloid [1]), welches im Lichte der heutigen Wissenschaft unzweifelhaft als ein Leichenalkaloid erscheint, hat, wie ich oben bereits andeutete, in dem Processe Brandes-Krebs, einer *cause célèbre*, welche im Herbst des Jahres 1874 vor dem Schwurgerichte zu Braunschweig verhandelt wurde und mit der Verurtheilung der beiden des Giftmordes angeklagten Personen zum Tode endigte, eine grosse Rolle gespielt. Aus den frischen Leichentheilen des hierorts unter verdächtigen Erscheinungen verstorbenen Bäckermeisters Krebs war von zwei hiesigen Chemikern, ausser Arsen, nach dem Verfahren von Stas-Otto, aus alkalischer Lösung durch Aether ein Alkaloid extrahirt und bestimmt für Coniin gehalten worden. Nach genauer Prüfung dieses mir zum Superarbitrium übergebenen Körpers musste ich erklären, dass derselbe, obwohl dem Coniin resp. Nicotin sehr ähnlich, dennoch weder mit jenem, noch mit diesem identisch sein könne, war aber nicht im Stande, ihn für ein anderes der mir bekannten pflanzlichen Alkaloide anzusprechen.

Das von mir durch Ueberführung in Oxalat, Aufnehmen desselben in Alkohol, Verdunsten der alkoholischen Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und schliessliches Ausschütteln der mit Kali übersättigten wässerigen Lösung mit Petroleumäther gereinigte Alkaloid blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als hellgelbes Oel zurück, das in kleinster Menge eigenthümlich unangenehm, wesentlich verschieden vom Coniin, am ähnlichsten den Siewert'schen Lupinenalkaloiden, roch, stark alkalisch reagirte und intensiv bitter schmeckte. Die Spuren des Alkaloides, welche sich beim Verdunsten seiner Lösung in Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigten, afficirten bereits die Geschmacksnerven in hohem Grade. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser (die wässerige Lösung trübte sich beim Erwärmen nicht), seiner Fällbarkeit durch Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilber-

---

[1]) Nach Dragendorff (Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 2362) sollen durch Petroleumäther, abweichend von den flüssigen Pflanzenalkaloiden, Ptomaine nicht aufgenommen werden, weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung. Diese Behauptung ist gegenüber der oben erwähnten Thatsache nicht mehr in vollem Umfange aufrecht zu halten.

chlorid u. a. m. stellte es sich dem Nicotin an die Seite, unterschied sich jedoch von diesem dadurch, dass sein salzsaures Salz krystallinisch und doppelt brechend war. Mit Jod in ätherischer Lösung zusammengebracht, gab es auch nicht die für Nicotin charakteristischen Roussin'schen Krystalle, sondern reichliche Mengen kleiner, dunkelgrüner, nadelförmiger Krystalle. Es war in hohem Grade giftig. 7 cg einem grossen Frosche subcutan beigebracht, tödteten denselben fast sofort; 44 mg ebenso einer erwachsenen Taube applicirt, tödteten dieselbe nach wenigen Minuten [1]).

---

[1]) Während der Schwurgerichtsverhandlungen traten sämmtliche chemische Sachverständige meiner Ansicht bei, so dass wir die u. a. an uns gestellte Frage: Ist in der am 8. December vorigen Jahres secirten Leiche des am 6. December e. a. verstorbenen Bäckermeisters Karl Krebs resp. den den Sachverständigen übergebenen Theilen desselben und zwar: a) in dem Magen und dessen Inhalt, b) in den übrigen Organen und Körpertheilen: ein Pflanzengift aufgefunden? — einstimmig dahin beantworteten: Aus den bei der am 8. December vorigen Jahres stattgehabten Section des am 6. December desselben Jahres verstorbenen Bäckermeisters K. Krebs entnommenen Organen ist bei der chemischen Untersuchung auf Alkaloide nach der Stas-Otto'schen Methode ein flüchtiger, flüssiger Körper von den allgemeinen Eigenschaften der Alkaloide und giftiger Wirkung abgeschieden, der in seinem Verhalten gegen Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin und Nicotin zeigt, von denselben jedoch in mancher Hinsicht so verschieden ist, dass er für Coniin oder Nicotin nicht angesprochen werden kann. Da nun nach dem jetzigen Stande der chemischen Wissenschaft dieser Körper weder mit einem bekannten Alkaloide, noch mit einem anderen pflanzlichen Stoffe identificirt werden kann, so müssen wir es für unentschieden halten, ob der fragliche Körper pflanzlichen Ursprunges ist. Zur Motivirung unserer Antwort wiesen wir auf die oben erwähnten Beobachtungen von Schwanert, Rörsch und Fassbender u. A. m. hin. Die medicinischen Sachverständigen glaubten in Hinblick auf die giftigen Eigenschaften des fraglichen Alkaloides die Annahme, dass dasselbe putriden Urspunges sein könne, ausschliessen zu müssen, und sie erklärten es für ein Pflanzengift! Mit Recht ist diese Antwort der medicinischen Sachverständigen, die auf uns Chemiker geradezu verblüffend wirkte, u. A. von Willgerodt unter Hinweisung darauf, dass doch Jedermann schon damals hätte wissen müssen, wie giftig Leichen an und für sich wirken können, als kaum zu rechtfertigen bezeichnet worden, auch wenn giftige Cadaveralkaloide zu jener Zeit noch nicht bekannt waren.

Während der Verhandlungen zu dem Processe Brandes-Krebs fanden die oben erwähnten Chemiker in den faulenden Intestinis von plötzlich und, wie man vermuthete, nach dem Genusse von Schierling crepirten jungen Gänsen ein Alkaloid, welches sie für identisch mit dem in den Leichentheilen des p. Krebs aufgefundenen Alkaloide, also auch für Coniin hielten. Bei einer von mir im Auftrage der Staatsanwaltschaft vorgenommenen Prüfung desselben zeigte dieselbe allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit jener Pflanzenbase und demnach auch mit dem Krebs'schen Alkaloide, schmeckte z. B. bitter, gab mit Jod in ätherischer Lösung kleine, dunkelgrüne Nadeln, stellte sich jedoch hinsichtlich seiner Fällbarkeit durch die allgemeinen Alkaloidreagentien an die Seite des Nicotins und unterschied sich von dem

Auch Selmi hat das Auftreten eines dem Coniin ähnlichen basischen Stoffes in faulenden animalischen Substanzen wiederholt constatirt, zuerst im Jahre 1876. Durch Destillation von in Alkohol aufbewahrten Theilen einer menschlichen Leiche, Ansäuern des Destillates mit Salzsäure, Abdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Baryt und Aether und freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung bekam er einen Rückstand flüchtiger Alkaloide, unter denen Trimethylamin prävalirte, nach dessen Verjagung sich ein exquisiter Mäuseharngeruch geltend machte. Später nahm Selmi „unverkennbaren" Coniingeruch bei Bearbeitung eines Chloroformauszuges aus den Eingeweiden eines nach 6 Monaten, sowie eines nach 10 Monaten exhumirten Cadavers wahr. Zwei bis drei Tropfen der wässerigen Lösung des alkalischen Rückstandes der Chloroformausschüttelung, in dünner Schicht auf einer Glasplatte verdunstend, verbreiteten einen so ekelhaften Geruch, dass Selmi genöthigt war, sich in einer gewissen Entfernung zu halten, und bei Prüfung des Alkaloids mit allgemeinen Reagentien theilte sich der Riechstoff den Händen mit und haftete an diesen länger als eine halbe Stunde!! Die fragliche flüchtige Base scheint sich auch bei spontaner Zersetzung aus anderen Ptomainen bilden zu können [1]).

Krebs'schen Alkaloide durch seine geringere Löslichkeit in Wasser sowie die amorphe Beschaffenheit seines salzsauren Salzes. Auch wurde constatirt, dass weder in dem Dorfe, welchem die Gösseln zugehörten, noch auf dem Anger, auf welchen sie getrieben wurden, *Conium maculatum* vorkam!! Heute dürfen wir auch die in Rede stehende Base als ein Fäulnissproduct ansprechen. — Ein coniinähnliches Fäulnissalkaloid haben Brouardel und Boutmy (Archiv d. Pharm., Bd. 219, S. 462) auch in dem Leichname einer Frau gefunden, welche mit zehn anderen Personen nach dem Genusse einer gefüllten Gans unter choleriformen Erscheinungen gestorben war, und dieselbe Base wiesen sie in den Resten der Gans nach! Sie roch mäuseharnähnlich, war flüchtig, verhielt sich gegen Goldchlorid, Jodjodkalium u. a. m. wie Coniin, färbte sich jedoch unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen nicht roth und lieferte bei der Oxydation keine Buttersäure; auch erzeugte sie, obgleich sie toxisch wirkte, beim Frosche nicht die Vergiftungssymptome des Schierlingalkaloids.

[1]) Die wässerige, keinen auffallenden Geruch zeigende Lösung eines von Selmi aus frischen Leichentheilen nach dem Verfahren von Stas-Otto aus alkalischer Flüssigkeit durch Aether isolirten Ptomains verbreitete, nach längerem Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Glasröhre, beim Oeffnen derselben, nicht nur deutlich Coniingeruch, sondern bläute auch beim Verdunsten geröthetes Lackmuspapier, und als die alkoholische Lösung der Sulfate der nach demselben Verfahren aus gefaultem Hühnereiweiss gewonnenen Ptomaine sich selbst überlassen blieb, kam es zur Bildung zweier Schichten, von denen die eine dichtere, vollständig flüssige und goldgelbe, mit Baryt anfangs Ammoniakgeruch, dann aber deutlichen Coniingeruch entwickelte. In der Bildung von Buttersäure und Essigsäure bei der Oxydation dieser Base mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erblickt Selmi die Bestätigung seiner Ansicht, dass ihm hier wirklich Coniin oder Methylconiin vorlag, welches unter dem Einflusse oxydirender Vorgänge aus gewissen fixen Cadaveralka-

Berücksichtigt man nun die in Obigem erörterten Thatsachen, so muss man leider mit Husemann gestehen, „dass es für den Gerichtschemiker zur Zeit überaus schwer, wenn nicht unmöglich ist, sich in einem bestimmten Falle mit Sicherheit darüber zu äussern, ob ein nach dem Stas'schen Verfahren oder einer modificirten Methode der Abscheidung von Alkaloiden aus Leichentheilen resultirendes flüchtiges Alkaloid mit den Eigenschaften des Coniins durch Fäulniss entstanden oder von aussen als solches eingeführt ist". Die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sectionsbefund, und, wenn möglich, die ohne Verzug nach der Entnahme der Organtheile bei der Section ausgeführte chemische Untersuchung (wo also eine protahirte Fäulniss noch nicht bestehen kann), im Verein mit einer physiologischen Prüfung des nicht in zu kleiner Menge eingeführten und abgeschiedenen Coniins — dieses zusammengenommen wird jedoch ein entscheidendes Gutachten ermöglichen.

Ein dem Nicotin sehr ähnliches Cadaveralkaloid hat Wolkenhaar[1]) bei Verarbeitung von stark in Fäulniss übergegangenen Intestinis einer sechs Wochen zuvor verstorbenen Frau nach dem Stas-Otto'schen Verfahren aus alkalischer Lösung mittelst Aether extrahirt. Die Base war flüssig, anfangs gelb, wurde an der Luft bald braungelb und verdunstete dann, ohne zu verharzen, vollständig. Sie reagirte stark alkalisch und ihr Geruch erinnerte an den des Nico-

---

loiden sich bilden, aber auch durch den Einfluss verschiedener Amidbasen auf flüchtige Fettsäuren entstehen könne. Hiernach hält Selmi die spontane Entstehung von Coniin oder nahe verwandter Basen in putriden Stoffen, also die Existenz eines „Leichenconiin", für möglich!! Das Alkaloid, welches Sonnenschein in einem ostpreussischen Criminalprocesse wegen Giftmordes durch die Knollen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*), gegenüber einem entgegenstehenden Gutachten des erstinstanzlichen Experten, des Apothekers Helm in Danzig, und der auf die Seite des letzteren sich stellenden wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen in Preussen, für Coniin halten zu müssen glaubte, ist zweifellos auch ein solches Ptomaconiin gewesen, eine Ansicht, deren Richtigkeit neuerdings Husemann in einer seiner oben erwähnten Abhandlungen (Archiv der Pharmacie, Bd. 20, S. 270) in überzeugendster Weise dargethan hat, nachdem ich bereits in der letzten Auflage dieses Werkes wenigstens die Vermuthung aussprechen zu dürfen glaubte, dass das fragliche Alkaloid eine Fäulnissbase sei. Das von Sonnenschein fünf bis sechs Wochen nach der Exhumation der Leiche, welche fast ein Vierteljahr nach dem Begräbnisse stattfand, isolirte flüssige Alkaloid roch ekelhaft, an Mäuseharn und Schierling erinnernd, zeigte einen scharfen und tabakartigen Geschmack, entwickelte bei der Behandlung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure den Geruch nach Buttersäure, und es verhielt sich auch im Uebrigen gegen Reagentien fast ganz wie Coniin. Dagegen waren in dem in Rede stehenden Falle Symptome einer Coniinvergiftung nicht zu constatiren gewesen, vielmehr nur die der Cicutavergiftung.

[1]) Beitrag zur Kenntniss des Septicins, Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker, I, 33 und 37.

tins, war jedoch stärker als der des letzteren, auch nicht ätherartig, sondern betäubend und dem frischer Mohnköpfe ähnlich. In Wasser löste sie sich in jedem Verhältnisse; die Lösung, welche beim Erwärmen nicht getrübt wurde, schmeckte nicht bitter, sondern schwach brennend scharf. Bei Uebersättigung mit Oxalsäure büsste die Base ihren eigenthümlichen Geruch nicht ein. Ihr Hydrochlorat war gelb, firnissartig, roch stark und wurde an der Luft allmälig feucht, zeigte jedoch dann, abweichend von dem salzsauren Nicotin, unter dem Mikroskope keine Krystallbildung. Ebenso unterschied sich das Alkaloid durch sein Verhalten gegen Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Jodlösung, Quecksilberchlorid und Platinchlorid vom Nicotin, wie es denn auch die Roussin'schen Krystalle nicht gab und keine toxischen Eigenschaften besass [1]).

Nicht selten sind Ptomaine, welche muthmaasslich in die Kategorie der den Stickstoffbasen entsprechenden Arsine gehören, in Cadavern von Personen gefunden worden, welche an Arsenvergiftung zu Grunde gingen. Nachdem Selmi schon 1878 aus zwei wohl conservirten Arsenleichen, von welchen die eine vierzehn Tage, die andere vier Wochen nach der Bestattung zur Untersuchung gelangte, in Aether lösliche, krystallinische und stark giftige Ptomaine dargestellt hatte, in denen ein Arsengehalt mit voller Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte, gelang es jenem Forscher später, aus einem mit einer wässerigen Lösung von arseniger Säure, in einem geschlossenen Gefässe, eingepökelten Schweinemagen, durch Destillation der flüssigen, keine Spur von Fäulnissgeruch zeigenden Brühe im Wasserstoffstrome, ein klares alkalisches Destillat zu erhalten, auf welchem einzelne weisse und fettige Flocken schwammen, welche aus einer ausserordentlich stark giftig (nach Art des Strychnins) wirkenden arsenhaltigen Base bestanden. Das weisse, an der Luft nicht zerfliessende, kreuzförmige Krystalle bildende Hydrochlorat derselben entwickelte mit einem Tropfen Natronlauge einen bis zu einem gewissen Grade sich dem des Trimethylamins nähernden Geruch. Das Alkaloid gab mit Gerbsäure keinen Niederschlag, mit Jodjodwasserstoffsäure ein Präcipitat schöner, grüner Krystalle vom Ansehen des Jods; Pikrinsäure fällte gelb, Goldsulfat, Kaliumwismuthjodid und Phosphorwolframsäure erzeugten erst nach einiger Zeit geringe Niederschläge; Platinchlorid fällte sofort körnig, canariengelb, und Goldchlorid gab nur in sehr concentrirter Lösung ein unbedeutendes Präcipitat. — Aus dem Rückstande der Destillationsflüssigkeit und aus den festen Materien konnte Selmi noch zwei andere Alkaloide darstellen, von welchen das eine, welches in grösserer Menge resultirte, wiederum arsenhaltig und giftig war. Arsenhaltige organische

[1]) Auch mit Lobelin, Mercurialin, Spartein, Trimethylamin und anderen flüssigen und flüchtigen Alkaloiden (s. u.) konnte das fragliche Alkaloid nicht identificirt werden.

Basen finden sich nach Selmi bei chronischer Arsenvergiftung im Harne, und namentlich kommt hier zu gewissen Zeiten ein flüchtiges Arsin von starker Giftigkeit vor, welches tetanisirend wirkt, an dessen Stelle später minder giftige flüchtige und arsenfreie Basen treten. Jenes flüchtige Arsin soll identisch sein mit dem oben erwähnten Körper, welchen Selmi aus dem in einer Lösung von arseniger Säure gelegenen Schweinemagen erhielt [1]).

Zwischen den flüssigen und flüchtigen, den coniin- oder nicotinähnlichen Basen und den fixen Ptomainen, steht ein von Leo Liebermann aus faulenden Theilen einer Arsenleiche, nach der Methode von Stas-Otto, aus alkalischer Lösung durch Aether ausgezogenes Alkaloid [2]). Es bildete während der Verdunstung seiner ätherischen Lösung ölige Tropfen, nach völliger Verjagung seines Lösungsmittels aber eine harzige, bräunliche, weder mit Wasserdämpfen, noch bei 200^0 flüchtige Masse. Der Geruch war eigenthümlich, der Geschmack etwas säuerlich, schwach brennend. In der Lösung des salzsauren Salzes der Base erzeugte Phosphormolybdänsäure gelbe, Kaliumquecksilberjodid und auch Tannin weisse, Jodjodkalium braune Färbung; Gold- und Platinchlorid gaben keinen Niederschlag, Sublimat nur eine weisse Trübung. Die mit dem fraglichen Körper angestellten Vergiftungsversuche blieben erfolglos.

Von Ciotta wurde bei Gelegenheit des schon oben erwähnten Veroneser Processes ein aus einer exhumirten, aber keineswegs in einem besonders fortgeschrittenen Zustande von Fäulniss befindlichen Leiche dargestelltes Alkaloid, welches mit Jodjodwasserstoffsäure Krystalle lieferte und durch Jodwasserstoffsäure dauernd roth gefärbt wurde, namentlich auf Grund seines dem Strychnin ähnlichen Verhaltens gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie andere Oxydationsmittel und in Anbetracht seiner stark giftigen, aber nicht tetanisirenden Eigenschaften als wahrscheinlich mit jenem Alkaloid identisch angesprochen. Selmi, wenn er auch nicht, gestützt auf eigene Nachprüfungen der verdächtigen Leichentheile, die Abwesenheit der angeblich

---

[1]) Weiteres über diese interessanten Verbindungen findet sich in einer der schon mehrfach erwähnten Abhandlungen von Husemann (Archiv d. Pharm. [3], XIX, p. 415). Ich kann es nicht unterlassen, an dieser Stelle wenigstens auf die Möglichkeit der Identität des oben erwähnten, aus der Leiche des an chronischer Arsenvergiftung gestorbenen Krebs dargestellten Alkaloides mit dem einen oder dem anderen dieser Arsine hinzuweisen. Leider ist es mir, da die *Corpora delicti* nach Beendigung des berührten Processes von Seiten des Gerichtes vernichtet worden sind, nicht mehr möglich, durch Versuche zu entscheiden, ob diese Vermuthung richtig ist. Auch Brouardel und Boutmy behaupten auf Grund von Beobachtungen, dass sich in Arsenleichen, trotz der antiseptischen Eigenschaften der arsenigen Säure, giftige organische Basen bilden könnten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 151. Die Base soll auch aus saurer Lösung in Aether übergegangen sein.

gefundenen Base leugnen und positiv darthun konnte, dass man ein Cadaveralkaloid mit einer Pflanzenbase verwechselt habe, sprach jedoch seine Ueberzeugung dahin aus, dass der Beweis für die Gegenwart des Strychnins nicht vollkommen sicher erbracht sei und betonte die Möglichkeit einer solchen Verwechselung [1]). Diejenigen Portionen der fraglichen, theils mit Alkohol, theils mit Benzol extrahirten, nicht einmal krystallinischen Base, welche die deutlichsten Farbenproben lieferten, bedingten nämlich nur eine „Präsumption des Bitteren" auf der Zunge, während eine Lösung von 1 Thl. Strychnin in 40000 Thln. Wasser noch starke Bitterkeit zeigt. Endlich wies Selmi darauf hin, dass auch das physiologische Verhalten der Ciotta'schen Base nicht für Strychnin spräche und zeigte, dass viele Ptomaine sich gegen Jodjodwasserstoffsäure und ebenso gegen Jodwasserstoffsäure dem Strychnin völlig gleich verhalten. Ptomaine von dem Strychnin ähnlichen Reactionen, welche auch die tetanisirenden Wirkungen desselben hervorriefen, sind wiederholt, namentlich in gewissen Extracten des gefaulten Mais, gefunden worden. Ein derartiges, von Selmi aus solchem Mais dargestelltes Ptomain ging jedoch, abweichend vom Strychnin, in Aether nicht über [2]).

Ein dem Delphinin in mehrfacher Hinsicht ähnliches Fäulnissalkaloid wurde gelegentlich des oben berührten Processes Gibbone beobachtet. Es ging aus alkalischer Lösung in Aether über, gab beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine rothe und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung, unterschied sich jedoch im Geschmacke und der physiologischen Wirkung vom Delphinin [3]), wie auch bei Behandlung mit Schwefelsäure und Bromwasser, ebenso mit Fröhde's Reagens, die für Delphinin charakteristischen Färbungen ausblieben. Während ferner eine ätherische Lösung des letzteren mit einer frisch bereiteten ätherischen Lösung von Platinchlorid einen weissen, flockigen, im gleichen Volumen absoluten Alkohols unlöslichen und auch mit Goldnatriumthiosulfat einen Niederschlag liefert, gab das delphininähnliche Ptomain diese Reactionen nicht [4]).

---

[1]) Aspidospermin, welches sich gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure dem Strychnin ähnlich verhält, konnte nicht vorgelegen haben, da damals die Quebrachorinde, worin das Alkaloid vorkommt, im Handel noch nicht existirte.

[2]) Pellagrocein hat Lombroso das Gemenge der giftigen, unter dem Einfluss der Fäulniss aus Wälschkorn entstehenden Basen genannt, wovon jedoch, wie oben schon erwähnt wurde, nicht alle tetanisirend wirkten, einige vielmehr Narcose und Lähmung hervorriefen, denen sich bisweilen ein an die Nicotinvergiftung erinnernder Beugemuskelkrampf hinzugesellte.

[3]) Es bewirkte systolischen, nicht diastolischen Herzstillstand.

[4]) Eine sehr schöne und angeblich auch ganz charakteristische Reaction auf Delphinin (im weiteren Sinne) hat Tattersall angegeben. Sie möge nachträglich an dieser Stelle erwähnt werden. Verreibt man das Alkaloid mit der gleichen bis zweifachen Menge Aepfelsäure und sodann mit einigen

Eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit Veratrin bot ein von Brouardel und Boutmy aus einer 18 Monate im Wasser gelegenen und ganz in Fett übergegangenen Leiche dargestelltes Ptomain dar. Es ging aus alkalischer Flüssigkeit in Aether über, färbte sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure violett, wurde durch eine Mischung von Schwefelsäure und Baryumsuperoxyd in der Kälte ziegelroth, beim Erwärmen violett und nahm durch kochende Salzsäure kirschrothe Färbung an. Vom Veratrin unterschied es sich jedoch dadurch, dass es Ferridcyankalium sofort reducirte und bei subcutaner Injection am Frosche auch nicht die für Veratrin charakteristischen krampfhaften Muskelcontractionen hervorrief [1]).

Ein namentlich nach seinen physiologischen Eigenschaften zu der Gruppe der mydriatisch wirkenden Alkaloide, des Atropins und Hyoscyamins, gehörendes Alkaloid wurde von Sonnenschein und Zuelzer in der Macerationsflüssigkeit von Muskelfleisch mittelst der Stas-Otto'schen Methode aufgefunden [2]). Es ging aus alkalischer Lösung in Aether über und bildete mikroskopische Krystalle, deren wässerige Lösung in sehr geringer Menge nicht nur von der Conjunctiva aus mydriatisch wirkte, sondern auch bei Infusion die Herzschlagzahl steigerte, sowie Stillstand des Darmes bewirkte. Auch gegenüber verschiedenen Alkaloidreagentien, z. B. Platinchlorid, verhielt es sich genau wie Atropin, gab aber, mit Schwefelsäure und Oxydantien erhitzt, keinen Blumengeruch. In faulenden Leichnamen ist dieser Körper bislang noch nicht gefunden worden. Dagegen ist Selmi gelegentlich seiner Studien über Ptomaine auf Alkaloide gestossen, welche aus alkalischer Lösung in Aether übergehen und chemisch noch näher dem Atropin verwandt zu sein scheinen, als die Sonnenschein-Zuelzer'sche Base aus fauligem Muskelfleisch. Diese „Ptomatropine" entwickelten nämlich bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sogar dieselben feinen Blumendüfte, wie das pflanzliche Atropin! Von diesem waren die Fäulnissbasen jedoch namentlich dadurch unterschieden, dass sie den Blumengeruch bei zwei- bis dreitägigem Stehen auch spontan entwickelten, was eine Atropinlösung

---

Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen, so resultirt eine braunrothe, nach kurzer Zeit beim Stehen an der Luft orangeroth werdende Lösung, welche sich zunächst rosafarben, hierauf langsam klatschrosenroth, sodann vom Rande aus hellviolett färbt. Diese Färbung endlich geht nach und nach in ein schmutziges Violett und demnächst in Grau (nach Tattersall in ein unreines Kobaltblau) über.

[1]) Béchamp (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1584) erhielt aus den Producten der Pancreasverdauung von Fibrin, nach dem Stas-Otto'schen Verfahren, ein Alkaloid, welches mit Schwefelsäure, ähnlich dem Veratrin, eine prächtige carminrothe Färbung gab, und durch Verdauung jener Substanz mittelst Magensaft stellte er nach demselben Verfahren ein Product dar, welches sich gegen Schwefelsäure ähnlich dem Curarin verhielt.

[2]) Berliner klinische Wochenschr. VI, 122.

niemals thut, und dass sie den Geruch bei Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure sowohl beim Erwärmen, als beim Hinstellen in der Kälte von einem zum anderen Tage gaben, während Atropin mit den genannten Säuren in der Kälte keinen Blüthenduft erzeugt.

Ein anderes, in letzterer Hinsicht sich gleich verhaltendes, krystallinisches und giftiges Ptomain unterschied sich von dem pflanzlichen Atropin dadurch, dass es bei localer Application auf das Auge eines Warmblüters die Pupille nicht erweiterte, sowie dadurch, dass es aus saurer Lösung in Aether überging, während Atropin unter solchen Umständen nur spurenweise von Aether aufgenommen wird. Ptomaine dieser Art, d. h. solche, die aus saurer Lösung in Aether eingehen und deshalb bei Alkaloiduntersuchungen nach der Stas-Otto'schen Methode namentlich mit Digitalin verwechselt werden könnten (s. u.), sind wiederholt beobachtet worden [1]). Nach Selmi kommt aber keiner dieser Fäulnissbasen die Reaction zu, welche Digitalin mit Schwefelsäure und Brom giebt. In die Kategorie dieser Ptomaine gehört u. a. das von Rörsch und Fassbender (s. o.) aus Leber, Milz und Nieren bei einer forensischen Untersuchung erhaltene Alkaloid, dessen wässerige Lösung, in Analogie mit Digitalinlösung, mit Phosphormolybdänsäure einen sich beim Erwärmen mit grüner Farbe lösenden Niederschlag gab, aber durch den Mangel jeden bitteren Geschmackes vom Digitalin unterschieden war. Auch ein von Trottarelli aus dem Gehirn eines Mannes, dessen Eingeweide kein Gift enthielten, isolirtes Ptomain gehört in die in Rede stehende Kategorie. Das Sulfat dieses Alkaloides gab beim Verdunsten einen aromatisch riechenden und adstringirend schmeckenden Rückstand, färbte sich mit Schwefelsäure purpurfarben, mit Salzsäure und Schwefelsäure dunkelroth. Auf Frösche wirkte das Ptomain nicht toxisch.

Die Zahl der in Aether nicht, wohl aber in Amylalkohol löslichen Ptomaine, welche deshalb, bei Befolgung des Stas-Otto'schen Verfahrens zur Ausmittelung der Akaloide, namentlich mit Morphin — auch mit Narcein — (s. unten) verwechselt werden können, ist eine sehr grosse. Von diesen Fäulnissbasen sind manche ungiftig, andere in so hohem Grade giftig, dass ihre Einspritzung in die Venen eines Kaninchens den Tod in zwei Minuten unter tetanischen Krämpfen, Pupillenerweiterung und Herzparalyse herbeiführen kann.

In dem die angebliche Vergiftung der Wittwe Sonzogna betreffenden, schon oben erwähnten Falle wurde von den erstinstanzlichen Experten ein Fäulnissalkaloid mit Morphin verwechselt. Es ging, wie dieses, in Aether weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung ein, wurde aber der letzteren durch Amylalkohol entzogen, wie es auch

[1]) Von Selmi aber nur in nicht länger als einen Monat begrabenen Leichen.

aus Jodsäurelösung Jod freimachte; in seinem übrigen Verhalten gegen Agentien, sowie in seiner physiologischen Wirkung zeigte es jedoch, wie Selmi wiederum constatirte, keinerlei Aehnlichkeit mit dem genannten Opiumalkaloide. Bei Fröschen brachte es, was Morphin niemals thut, systolischen Herzstillstand hervor, gab auch weder die dem Morphin zukommende Reaction mit Eisenchlorid, noch die Pellagri'sche Reaction; mit irgend einer anderen bekannten Pflanzenbase liess es sich ebensowenig identificiren. Aehnliches gilt von einem aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden Ptomain, welches beim Lösen in concentrirter, mit einer geringen Menge Schwefelsäure versetzten Salzsäure und Eindampfen bei 100 bis 120^0, entsprechend dem Codein (S. 58), einen rothgefärbten Rückstand lieferte, aber in seinen sonstigen Reactionen vom letzteren Alkaloid durchaus abwich.

Endlich giebt es giftige Ptomaine, die in Aether und Amylalkohol (auch Chloroform) nicht löslich sind und deshalb bei der Untersuchung von Cadavertheilen nach Stas-Otto in der alkalischen, mit den genannten Mitteln erschöpften Flüssigkeit, eventuell neben Curarin und einem Reste von Narcein (s. u.), zurückbleiben. In einem dergestalt extrahirten Cadaverextracte, welches Jodsäure reducirte, fand Selmi ein in Wasser leicht lösliches, fast geschmackloses Ptomain, das mit Schwefelsäure keine Farbenreaction gab, mit Kali Ammoniakgeruch, ausser einem nicht definirbaren Nebengeruch, entwickelte, ein mikrokrystallinisches Acetat lieferte und mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Jodjodwasserstoffsäure, aber nicht mit einer Reihe anderer allgemeiner Alkaloidreagentien, Niederschläge gab.

In keinem Falle kommt es mehr nicht allein auf das Wissen, sondern auch auf das Können an, als bei der Frage, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung das eine oder das andere Alkaloid vorhanden ist. Jeder Anfänger wird die Reactionen mit Leichtigkeit erhalten, wenn er das reine Alkaloid in beliebiger Menge aus dem Präparatenglase nehmen kann. Man muss sich aber üben, Speisen, Contenta u. s. w., in welche absichtlich sehr kleine Mengen der Gifte gebracht sind, auf unten folgende Weise zu untersuchen und das Gift in dem Zustande, wie es dabei abgeschieden wird, zu erkennen.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird am zweckmässigsten in kleinen Porzellanschälchen ausgeführt, auf deren blendend weissen Fläche die Färbung am deutlichsten und schönsten sich zeigt [1]). Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses Papier gestellt.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche ungefärbte oder nicht eben auffallend gefärbte Niederschläge hervorbringen, nimmt man in Uhrgläsern vor, welche auf eine dunkle Unterlage, z. B. ein Stück schwarzes

---

[1]) Die Schälchen Nr. 11 der Meissener Fabrik sind sehr geeignet.

Glanzpapier, gestellt sind, oder man setzt Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasplatte, welche auf schwarzem Papier liegt.

Das Einbringen der Lösungen der Reagentien geschieht mittelst eines Glasstabes von hinreichender Dünne (etwa der eines Zündhölzchens) und angemessener Länge. Oft ist es zweckmässig, die Tropfen der Flüssigkeit und des Reagens, neben einander zu stellen und allmälig zusammenfliessen zu lassen. Nie vergesse man, dass die Menge des Reagens der Menge der dadurch zu erkennenden Substanz angemessen sein muss. Dasselbe gilt auch für Lösungsmittel. Hat man z. B. eine Spur Alkaloid in einen Tropfen Wasser auf ein Uhrglas oder eine Glasplatte gebracht, so reicht auch die leiseste Spur verdünnter Salzsäure, oder, richtiger, salzsäurehaltigen Wassers aus, um eine Lösung zu bewirken. Ueberschuss an Säure kann durch Eintrocknen entfernt werden. Von einem grösseren so erhaltenen Tropfen kann man dann, mittelst eines Glasstabes, den man eintaucht, mehrere kleinere Tropfen auf die Glasplatte bringen, zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. s. w., die man natürlich ebenfalls mittelst eines dünnen Glasstabes dem Tropfen zugiebt. Beim Einbringen der Alkaloide in concentrirte Schwefelsäure ballen sie sich zu Klümpchen zusammen; man muss diese mit einem zarten Glasstabe zerrühren und letzteren dabei senkrecht halten; die Klümpchen setzen sich sonst an die Seite desselben an und sind dann schwierig abzustreichen. Uebergiesst man in einem Schälchen einen Verdampfungsrückstand mit concentrirter Schwefelsäure, so muss man oft recht lange rühren, ehe eine gleichförmige Lösung entsteht. Dass die Schwefelsäure völlig farblos sein muss, versteht sich von selbst, mag aber dennoch hervor gehoben werden.

Das Verfahren, welches jetzt zur Aufsuchung von Alkaloiden, im Allgemeinen, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewandt zu werden pflegt, ist wesentlich das Verfahren, welches ursprünglich von Stas nur zur Aufsuchung der flüchtigen Alkaloide empfohlen wurde, und es ist begreiflich im Laufe der Zeit modificirt worden. Es gründet sich darauf, dass die Alkaloide saure Salze bilden, die von Weingeist und Wasser gelöst werden, — dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloide in Aether unlöslich sind, dass also kein Alkaloidsalz in Aether übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung desselben mit Aether schüttelt (Ausnahme siehe unten) — dass aber, wenn man diese Lösung mit Natronlauge oder mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch macht, um das Alkaloid in Freiheit zu setzen, und nun mit Aether schüttelt, die Alkaloide von dem Aether aufgenommen werden, mit Ausnahme des Morphins, das nur unter gewissen Umständen in den Aether eingeht, unter anderen Umständen nicht, oder doch nur in Spuren, sowie des Apomorphins, welches nur der mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium versetzten Flüssig-

keit durch Aether entzogen wird[1]), des Narceins und Curarins, welche unter allen Umständen nicht in den Aether eingehen.

Wird nämlich die Lösung eines Morphinsalzes mit kohlensaurem oder saurem kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und sogleich mit Aether geschüttelt, so giebt sie Morphin an Aether ab; vergeht aber vor dem Schütteln mit Aether soviel Zeit, dass das vom Natriumcarbonat frei gemachte Morphin krystallinisch wird, so nimmt der Aether so gut wie nichts von dem Alkaloid auf. Krystallinisches Morphin ist also in Aether so gut wie unlöslich; dies ergiebt sich auch daraus, dass sich beim Stehen der auf erst erwähnte Weise erhaltenen Aetherlösung des Morphins das Alkaloid in kleinen Krystallen ausscheidet. Auch aus einer mit Natronlauge im Ueberschusse vermischten Lösung eines Morphinsalzes — ein Ueberschuss von Natronlauge löst bekanntlich das anfangs gefällte Morphin — nimmt Aether nur Spuren des Alkaloids auf (Seite 51)[2]), und ebenso entzieht Aether einer gleich behandelten Lösung eines Apomorphinsalzes nicht mehr als Spuren des Alkaloids (Seite 55).

Wie sich Morphin, Apomorphin, Narcein, Curarin von den anderen Alkaloiden dadurch unterscheiden, dass sie aus alkalischen Flüssigkeiten (Lösungen in Natronlauge) nicht bemerkenswerth, resp. gar nicht, in Aether eingehen, so unterscheidet sich das Colchicin von den anderen Alkaloiden dadurch, dass es aus sauren Lösungen vom Aether aufgenommen wird (Seite 70). Aus Atropinsalz-Lösungen gehen kleine Mengen des Alkaloidsalzes in Aether über; ebenso werden nicht sehr sauren Veratrinsalz-Lösungen kleine Mengen des Veratrinsalzes durch Aether entzogen.

Was im Vorstehenden für Aether gesagt ist, gilt im Allgemeinen auch für Amylalkohol. Nur nimmt derselbe, heiss, unter allen Umständen auch das Morphin und Apomorphin, sowie einen Theil des Narceins auf (Seite 55 und 59[3]). In Bezug auf das Curarin hat sich, wie oben (Seite 78) hervorgehoben wurde, herausgestellt, dass dasselbe aus seiner alkalischen wässerigen Lösung von Amylalkohol nicht aufgenommen wird.

---

[1]) Apomorphin löst sich in einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Natrium, nicht aber in einer solchen von saurem kohlensaurem Natrium auf.

[2]) Dies, von dem Verhalten der anderen Alkaloide abweichende Verhalten des Morphins war von Stas übersehen, wurde aber im Laboratorium von J. Otto durch v. Pöllnitz erkannt.

[3]) Kalter Amylalkohol wirkt auf krystallinisches Morphin und auf Narcein nur wenig lösend. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Morphin, im Augenblicke wo es aus einem Salze freigemacht wird, ist Essigäther, das Alkaloid krystallisirt aber sehr bald aus der Lösung heraus. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Narcein ist Chloroform, doch entzieht auch dieses das Alkaloid seiner alkalischen Lösung nicht vollständig.

Das Pikrotoxin und Cantharidin anlangend, so hat sich ergeben, dass dieselben aus sauren wässerigen Lösungen, beim Schütteln derselben mit Aether oder Amylalkohol, in diese übergehen und so von denjenigen Alkaloiden, welche unter diesen Umständen von Aether oder Amylalkohol nicht aufgenommen worden, zu trennen sind. Das Digitalin wird ebenfalls aus saurer Lösung von Aether und Amylalkohol aufgenommen, geht aber auch aus alkalischer Lösung in Aether über, was bei dem Pikrotoxin und Cantharidin nicht der Fall ist.

In dem Folgenden das Specielle des Verfahrens.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Weingeistes [1]), setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzu (aber nicht mehr!) und digerirt in einem Kolben oder einer Kochflasche bei gelinder Wärme. Man verschliesst das Gefäss durch einen Kork, in welchem eine mehrere Fuss lange Glasröhre befestigt ist, oder verbindet es, in bekannter Weise, mit einem schräg und nach oben gerichteten Liebig'schen Kühlapparat, damit die entweichenden Alkoholdämpfe verdichtet werden und zurückfliessen [2]); vermuthet man Physostigmin, so wird die Behandlung mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln vorgenommen, da bekanntlich dieses Alkaloid durch Säuren bei höherer Temperatur und im Lichte leicht Zersetzung (unter Rothfärbung seiner Lösung) erleidet (Seite 79). Für Apomorphin gelten, da auch dieses Alkaloid Neigung hat, namentlich unter Mitwirkung des Lichtes, sich in der alkoholischen Lösung zu zersetzen, ähnliche Vorsichtsmaassregeln (Seite 55).

Waren die Substanzen vorher auf Blausäure oder Phosphor untersucht und dazu verdünnt worden, so ist es erforderlich oder doch zweckmässig, die flüssige Masse vorher im Wasserbade einzudicken, nachdem man sie vorher mit kohlensaurem Natrium fast neutralisirt hat, nämlich so weit, dass noch eben bemerkbare saure Reaction vorhanden ist [3]).

Liegen Organe, z. B. die Leber, zur Untersuchung vor, so werden diese zerschnitten und mit Weingeist, eventuell unter Zusatz von Säure, wiederholt ausgezogen.

Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und das Filtrat in gelinder Wärme (Wasserbad) eingedampft. Stas sagt, die Temperatur solle beim Ein-

---

[1]) Da der gewöhnliche, durch Destillation über Kalk gereinigte Aethylalkohol des Handels fast stets kleine Mengen von alkaloidischen Substanzen enthält, so hat man ihn vorher 1 bis 2 Mal unter Zusatz von etwas Weinsäure, welche die Basen zurückhält, zu rectificiren.

[2]) Der auf Seite 16 abgebildete Kühlapparat ist hierzu sehr geeignet.

[3]) Ich schreibe diese Neutralisation vor, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass sich bei dem Eindicken Chlorarsen verflüchtigen könne. Alkalisch darf die Masse keinenfalls werden, sonst könnten sich Nicotin und Coniin verflüchtigen.

dampfen 35° C. nicht übersteigen; er empfiehlt das Verdampfen unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit Benutzung einer Luftpumpe, wenn diese zu Gebote steht, oder das Verdampfen in einem warmen Luftstrome. Ich glaube nicht, dass das Abkürzen des Processes, durch Anwendung eines Wasserbades, in den meisten Fällen Nachtheile bringen könne. Will man äusserst vorsichtig sein, z. B. wenn man die Gegenwart von Physostigmin, Apomorphin oder von Cantharidin, Atropin, Hyoscyamin (letztere verflüchtigen sich mit Wasser- und Alkoholdämpfen s. o.) vermuthet, so benutze man das Wasserbad nur anfangs, beende das Verdampfen über Schwefelsäure, oder in einem Luftstrome [1]).

Bei dem Verdunsten des weingeistigen Auszugs scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe aus; von diesen filtrirt man die rückständige, nunmehr wässerige Flüssigkeit ab, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Filtrat und Waschwasser verdampft man bis zur Extractconsistenz, wohl ohne Gefahr im Wasserbade, oder schliesslich unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Der beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird, nach und nach, mit absolutem Alkohol verdünnt, und dann giebt man noch soviel Alkohol hinzu, als zur Ausscheidung des dadurch Abscheidbaren erforderlich ist. Uebergiesst man den Rückstand sogleich mit viel Alkohol, so ist ein vollständiges Ausziehen nicht zu erreichen; der Rückstand wird dann zu einem zähen Klumpen.

Der alkoholische Auszug, klar abgegossen oder durch ein mit Alkohol benetztes Filter geklärt, wird verdunstet, der bleibende saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, bis zur schwach sauren Reaction mit sehr verdünnter Natronlauge (oder kohlensaurem Natrium) neutralisirt (mit äusserster Vorsicht, sie muss durchaus sauer bleiben!) und mit Aether geschüttelt [2]). Der Aether nimmt färbende Substanzen, eventuell Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Cantharidin und kleine Mengen von Veratrin (auch Spuren von Atropin) auf, lässt die übrigen Alkaloidsalze, sowie den Rest des Colchicins, Digitalins und Veratrins in der sauren wässerigen Flüssigkeit zurück [3]). Hat sich die ätherische Lösung von der wässerigen Flüssig-

---

[1]) Dazu bringt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, erwärmt und saugt mittelst eines Aspirators oder einer Wasserpumpe Luft hindurch.

[2]) Ich will, vielleicht nicht zum Ueberflusse, bemerken, dass, wenn die Flüssigkeit durch unvorsichtige Anwendung des Alkalis alkalisch geworden sein sollte, sie durch ein paar Tropfen Weinsäurelösung wieder sauer gemacht werden muss. — Den für den Zweck der Ausmittelung der Alkaloide zu verwendenden Aether hat man durch 2 bis 3 maliges Waschen mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser und nachherige Destillation über Kalk zu reinigen.

[3]) Ebenso gehen Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid in den ätherischen Auszug ein (Seite 37). Grote will auch den Uebergang von arseniger Säure in diesen aus der sauren, ja sogar aus der alkalischen Lösung mehrfach wahrgenommen haben (s. u.).

keit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder nimmt sie mit einer Pipette ab, ersetzt sie durch eine neue Menge Aether, schüttelt, giesst von Neuem ab und wiederholt das Schütteln mit Aether, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Diese ätherische Lösung wird zur weiteren Untersuchung zurückgestellt; wir wollen sie mit P bezeichnen. Es kann die spätere Arbeit sehr erleichtern, wenn man die ersten, sehr gefärbten Aetherauszüge für sich lässt, nicht mit den späteren vermischt. Die letzteren liefern Colchicin, Digitalin u. s. w. sehr rein. Die Gegenwart von Apomorphin in den Objecten dürfte sich in der Regel schon hier durch die violette oder röthliche Färbung von P verrathen, welche ihr die aus saurer Lösung in Aether eingehenden Zersetzungsproducte dieses Alkaloids verleihen (Seite 55).

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloidsalz-Lösung wird mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcumapapier lebhaft bräunt, um die Alkaloide in Freiheit zu setzen und das etwa vorhandene Morphin (auch Apomorphin) durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen[1]). Die alkalische Flüssigkeit schüttelt man nunmehr wiederum mit Aether. Die Alkaloide, das Morphin, Apomorphin, Narcein und Curarin ausgenommen, gehen in denselben über. Ich empfehle die Alkaloidsalz-Lösung, ehe man sie alkalisch macht, durch Erwärmen von dem Aether zu befreien, man ist dann sicherer, dass kein Morphin (auch Apomorphin) von Aether gelöst wird. In der Flüssigkeit vorhandener Aether löst nämlich von dem Morphin (Apomorphin) bemerkbar auf, in dem Momente, wo das Alkaloid frei wird.

Eine abgegossene oder mit einer kleinen Pipette abgehobene Probe des ätherischen Auszuges, welcher bei Gegenwart von Physostigmin mehr oder weniger röthlich, bei Anwesenheit von Apomorphin in den Objecten röthlich oder violett gefärbt sein wird (Seite 55), lässt man in einem Uhrglase verdunsten, wobei man dies zweckmässig auf einen nicht über 30° C. warmen Ziegelstein stellt, um die Verdichtung von Wasserdampf durch die Verdunstungskälte zu verhüten (Seite 45). Man erkennt so, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat, eventuell, ob viel oder wenig, ob flüssiges, flüchtiges Alkaloid, ob starres nicht flüchtiges Alkaloid. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzieht man der Flüssigkeit alles in Aether lösliche Alkaloid. Der ätherische Auszug wird verdampft, die alkalische wässerige Flüssigkeit zur späteren Untersuchung auf Morphin, Apomorphin, Narcein und Curarin bei Seite gestellt; wir wollen dieselbe mit M bezeichnen. Unerlässlich ist völlige Reinheit des Aethers, er muss frei von Weingeist und Weinöl sein, darf beim Verdunsten keinen riechenden Rückstand hinterlassen.

---

[1]) Vermuthet man Apomorphin, so nehme man nicht mehr Natronlauge, als eben erforderlich ist, da das Alkaloid durch ätzende Alkalien ausnehmend schnell zersetzt wird (s. u.).

Nicotin und Coniin bleiben beim Verdunsten der Aetherlösung, welcher man durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser entziehen kann, als ölige, riechende Tropfen zurück. Verdunstet die Lösung nicht in gelinder Wärme, und ist sie nicht entwässert, so schwimmen die Tropfen in einer wässerigen Flüssigkeit. Durch Aufstellen des Glases oder Schälchens auf den erwärmten Stein verjagt man das Wasser.

Ob das Alkaloid Nicotin oder Coniin ist, darüber entscheiden die Seite 45 u. f. angegebenen Versuche. Man constatirt den Geruch, ermittelt die grössere oder geringere Löslichkeit in Wasser, sieht zu, ob die wässerige Lösung beim Erwärmen sich trübt oder nicht. Man bringt einen Theil des Alkaloids mit etwas Wasser in einem Uhrglase zusammen und verwandelt diesen durch äusserst vorsichtig mit einem Glasstäbchen zugefügte Salzsäure in Salz, wobei der Geruch verschwindet. Man verdunstet einen Tropfen der Salzlösung auf einem Uhrschälchen oder Glastäfelchen bei gelinder Wärme und betrachtet den Rückstand unter dem Mikroskope. Salzsaures Coniin ist krystallinisch, die Krystalle desselben sind doppelt brechend, salzsaures Nicotin ist amorph. Tropfen der Salzlösung, der wässerigen Lösung des Alkaloids, oder des mit Wasser gemischten Alkaloids werden mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u. a. m. geprüft, wobei man so operirt, wie es Seite 102 beschrieben wurde. Nicotinlösungen werden noch in starken Verdünnungen (1 : 5000 resp. 1 : 10000) durch Platinchlorid, Goldchlorid gefällt; in Coniinlösungen ist die Grenze der Fällbarkeit durch die erwähnten Reagentien bei einer Verdünnung von 1 : 100 erreicht. Nicotin giebt in ätherischer Lösung mit Jod zusammengebracht die Roussin'schen Krystalle. Man berücksichtige, dass diese Reaction einen ziemlichen Aufwand von Material erfordert. Ist genügend Alkaloid vorhanden, so giebt man etwas des Alkaloids oder seiner Lösung in Aether (oder Petroleumäther) als *Corpus delicti* in ein gut zu verschliessendes Glasröhrchen [1]).

---

[1]) Nur wenn die Gesammtheit der Reactionen in bejahendem Sinne ausfällt, darf man, bei dem Mangel an specifischen chemischen Erkennungsmitteln, auch wenn die physiologische Wirkung dafür spricht, das fragliche Alkaloid als Nicotin oder Coniin ansprechen, also nur beim Zusammentreffen des voll erbrachten chemischen und physiologischen Beweises wird dieses erlaubt sein. Für die in Rede stehenden Alkaloide berücksichtige man ferner, dass diesen ähnliche Ptomaine existiren, und dass im Pflanzenreiche noch andere, meistens erst oberflächlich gekannte, flüchtige und flüssige Pflanzen-Alkaloide vorkommen, mit welchen, da sie an derselben Stelle, wie Nicotin und Coniin gefunden werden und sich im Allgemeinen diesen in reactioneller Hinsicht gleich verhalten, Verwechselung möglich wäre. Dahin gehören u. a.: Lobelin, das Alkaloid der *Lobelia inflata*, Mercurialin, das Alkaloid der *Mercurialis perennis* und *annua*, Spartein, das Alkaloid des *Spartium scoparium*. Das Lobelin riecht dem Kraute ähnlich, soll

Wenn man der sauren Alkaloidsalz-Lösung durch Behandeln mit Aether die färbenden Stoffe sorgfältig entzogen hat, so resultiren aus der Aetherlösung die flüchtigen Alkaloide recht rein. Es ist aber noch

---

tabackartig schmecken, giebt ein amorphes salzsaures Salz und färbt Fröhde's Reagens tief violett. Seine wässerige Lösung wird durch Kaliumbichromat und Pikrinsäure gefällt. Platinchlorid fällt noch bei starker Verdünnung (Dragendorff). Das Mercurialin soll nach Ammoniak und zugleich nach dem Kraute riechen, sehr flüchtig sein und mit Salzsäure ein regulär krystallisirendes Salz geben. Nach Schmidt ist es identisch mit Trimethylamin, welches auch in zahlreichen anderen Pflanzen (*Chenopodium vulvaria, Cartaegus oxyacantha* und *monogyna*, im Mutterkorne u. a. m.) vorkommt und nicht minder sich im Thierreiche (Häringslake) findet. Es unterscheidet sich durch seine grosse Flüchtigkeit von allen bekannten flüssigen Alkaloiden. Es siedet schon zwischen 9 und 10° C. und riecht stark ammoniakalisch, zugleich fischartig. Sein Dampf wird von Wasser, Weingeist, auch Aether, begierig aufgenommen. Mit Salzsäure giebt es ein zerfliessliches Salz. Seine saure Lösung wirkt nach Dragendorff auf Kaliumwismuthjodid nicht fällend ein. Das Spartein soll nach Anilin riechen; das Alkaloid, was ich in meinem Laboratorium habe darstellen lassen, riecht für mich coniinartig, aber zugleich wie *Oleum animale aethereum*. Es schmeckt sehr bitter, und ist in Wasser wenig löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Sein salzsaures Salz ist geruchlos und amorph. Seine Pikrinsäureverbindung ist schwer löslich. Methylconiin und Conydrin, welche sich in dem Schierling und deshalb auch in dem käuflichen Coniin finden, verhalten sich gegen Reagentien wie Coniin. Conydrin ist fest. Sievert hat vor längerer Zeit (Zeitschr. für Naturwissenschaften 1869) aus dem Samen von *Lupinus luteus* verschiedene Conydrin- und Coniinsubstitute dargestellt, von welchen mir ein Originalpräparat zu Gebote stand. Dieses roch coniinartig, aber doch wesentlich verschieden vom Coniin, schmeckte intensiv bitter, gab ein amorphes salzsaures Salz, welches beim Erwärmen wie das Basengemisch roch. Die Lösung des salzsauren Salzes verhielt sich gegen die Gruppenreagentien wie eine Coniinsalzlösung, unterschied sich von dieser aber durch grössere Fällbarkeit. Eine concentrirte Salzlösung des Alkaloids wurde auch durch Platinchlorid gefällt. Nach Dragendorff soll Platinchlorid die Lösung der Lupinenalkaloide nicht fällen, und das salzsaure Salz derselben soll nicht deutlich krystallinisch sein.

Auch mit den in der Natur nicht vorkommenden flüchtigen, flüssigen Basen, namentlich mit dem Anilin, und ebenso mit den in neuerer Zeit in den Handel gebrachten Chinolin- und Pyridinbasen wäre wohl Verwechselung denkbar. Das Anilin riecht eigenthümlich und färbt Chlorkalklösung (man vermeide einen Ueberschuss) violett. Die Lösung des Anilins in Schwefelsäure (Dihydrat) wird durch ein Stückchen Kaliumbichromat oder Ferridcyankalium königsblau gefärbt. Wird Anilin mit trocknem Sublimat erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in Alkohol gelöst, so erhält man eine prächtig rothe Flüssigkeit.

Bei Gelegenheit des oben mehrfach erwähnten Processes Brandes-Krebs haben — beiläufig bemerkt — Grote und resp. ich *Aethusa Cynapium, Chaerophyllum temulum, bulbosum* und *sylvestre, Cicuta virosa* und *Ranunculus sceleratus* vergeblich (nach der Stas'schen Methode) auf coniinähnliche Alkaloide untersucht. Nach Walz soll in der Gartengleisse, welche mehrere Jahrhunderte in dem Geruche einer sehr starken Giftpflanze stand, mittlerweile aber als nicht

eine nachträgliche Reinigung möglich. Man löst die Alkaloide in Aether oder noch besser in Petroleumäther[1]), setzt der Lösung etwas Wasser und soviel Weinsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass das Wasser sauer wird und, nach dem Schütteln mit der ätherischen Lösung, sauer bleibt. Das saure Wasser entzieht der Lösung in Aether resp. Petroleumäther die Alkaloide, es entsteht eine Lösung von saurem Alkaloidsalze, während färbende und fremde Stoffe in dem Aether resp. dem Petroleumäther zurück bleiben[2]). Man giesst diesen oder jenen

---

giftig anerkannt ist, eine flüssige und flüchtige, nach Coniin und Nicotin riechende Base enthalten sein, eine Behauptung, welcher neuerdings Bernhard auf Grund einer Untersuchung der Früchte der in Rede stehenden Pflanze beigetreten ist. — Auch Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Coniins habe ich gelegentlich jenes Processes angestellt. Sie beweisen, dass dieses Alkaloid der Fäulniss länger widersteht, als man in Anbetracht seiner leichten Zersetzbarkeit annehmen sollte. Milch, Blut, gährende Bierwürze, Fleisch wurden mit geringen Mengen Coniin versetzt und nach $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ Monaten, während welcher die Substanzen bei 40 — 50° C. gestanden hatten, auf Coniin geprüft. Es gelang in allen Fällen, mit der grössesten Sicherheit, die Base nachzuweisen. Auch aus einem mit wenigen Tropfen Coniin vergifteten Kaninchen konnte, nachdem dasselbe 4 — 5 Monate bei Sommerwärme gelegen hatte und in stinkendste Fäulniss übergegangen war, das Alkaloid noch in namhafter Menge abgeschieden werden. Grote vergiftete zwei Hunde mit je 2,5 cg Coniin; nach Ablauf von $2\frac{1}{2}$ Jahren war in den exhumirten Cadavern kein Coniin mehr nachzuweisen. Dass Nicotin der Fäulniss lange widersteht ist längst bekannt. Orfila will dasselbe in Thierleichen noch 3 Monate nach dem Tode nachgewiesen haben; nach Taylor (wenn ich nicht irre) soll das Alkaloid sogar noch nach 7 Jahren in Cadavern nachweisbar gewesen sein!! Sollte hier nicht eine Verwechselung mit einem Ptomain vorliegen?

[1]) Man benutze dazu den am niedrigsten (etwa unter 50° C.) siedenden Antheil des käuflichen Petroleumäthers, den man sich aus einer grösseren Menge des letzteren, nachdem man ihn, wie den Weingeist, durch kräftiges Schütteln mit weinsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser, von etwa vorhandenen Basen befreit, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, durch fractionirte Destillation — zweckmässig unter Zusatz von etwas Provenceröl — (um etwaige Riechstoffe zurückzuhalten) darstellt. Der so gereinigte Petroleumäther verdunstet, ohne Geruch zu hinterlassen. Ebenso hat man das Benzol und auch den Amylalkohol für forensische Zwecke zu behandeln, um sie von etwa vorhandenen basischen Stoffen zu befreien, deren Vorkommen in jenen Flüssigkeiten, wie im Alkohol, in neuerer Zeit wiederholt beobachtet worden ist.

[2]) Auch Reste von Colchicin und Digitalin bleiben eventuell, bei Anwendung von Aether, in diesem zurück. In Petroleumäther ist Colchicin, wie Digitalin, unlöslich. Etwa vorhandene Reste derselben (eventuell auch andere in Petroleumäther nicht lösliche Alkaloide) werden deshalb schon beim Auflösen des Coniins oder Nicotins in Petroleumäther ungelöst bleiben. Was etwa dadurch von Colchicin und Digitalin, neben Coniin oder Nicotin, gelöst wird, bleibt beim Schütteln der Petroleumätherlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser nicht im Petroleumäther, sondern geht in die saure, wässerige Lösung ein. Einer sauren wässerigen Lösung von Colchicin und Digitalin entzieht Petroleumäther nichts.

ab und behandelt die wässerige Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen Aether oder Petroleumäther. Dann macht man die so gereinigte, saure, wässerige Flüssigkeit mit Natronlauge oder Ammoniak alkalisch, entzieht derselben das freigewordene Alkaloid durch Aether oder Petroleumäther und gewinnt es durch Verdunsten seiner ätherischen Lösung oder seiner Lösung in Petroleumäther. Hat man die Alkaloide aus ammoniakalischer Flüssigkeit aufgenommen, so ist es zweckmässig, die Lösung in Aether u. s. w. vor dem Verdunsten wiederholt mit kleinen Mengen Wasser zu schütteln, um sie vom aufgenommenen Ammoniak zu befreien. Stas empfahl so zu operiren; er liess nämlich den sauren Rückstand vom Verdampfen des alkoholischen Auszuges (siehe oben) sofort alkalisch machen und mit Aether schütteln, um das Alkaloid in diesen überzuführen; dann, wenn durch Verdunsten einer Probe das Vorhandensein von flüchtigem Alkaloid erwiesen war, die alkalische Flüssigkeit vollständig mit Aether erschöpfen, und nun das beim Verdunsten des Aetherauszugs bleibende unreine Alkaloid in angegebener Weise reinigen. In jener Zeit wusste man noch nicht, dass Aether einer sauren Lösung von Alkaloidsalzen etwa darin vorhandenes Colchicin (auch Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin) entzieht.

Wenn sich beim Verdunsten einer Probe des Aetherauszuges (s. oben) die Abwesenheit von flüssigem, flüchtigem Alkaloid, das Vorhandensein von starrem, nicht flüchtigem Alkaloid ergeben hat, so sei man mit dem, zum vollständigen Ausziehen des Alkaloids aus der alkalischen Flüssigkeit anzuwendenden Aether nicht sparsam, da diese Alkaloide in Aether meist (z. B. Strychnin) nur wenig löslich sind. Der Auszug wird eingedampft. Beiläufig gesagt, geschieht dies nicht in einer grossen Schale, sondern man giebt von dem Auszuge in ein kleineres Schälchen, oder auf ein Uhrglas, lässt verdunsten und giebt, in dem Maasse als dies geschieht, von dem Auszuge nach [1]). Oder man concentrirt den Auszug, nach und nach, erst in einem Kochfläschchen an einer warmen Stelle, worauf man ihn in das Schälchen oder auf das Uhrglas bringt. Oder man verjagt den Aether vollständig im Kochfläschchen, löst den Rückstand in heissem Alkohol (auch wohl Benzol) und giebt diese Lösung in Schälchen.

Meistens findet sich in dem Schälchen, nach dem Verdunsten des Aetherauszuges, wenn dies langsam genug erfolgte, oben ein Ring von gelbem, amorphem, nicht völlig reinem Alkaloide, an der tiefsten Stelle aber reines Alkaloid, mehr oder weniger deutlich krystallisirt, wenn es überhaupt krystallisirbar ist. Die relativ grössten Krystalle giebt Narcotin; Strychnin tritt in kleinen vereinzelten Krystallblättchen auf. Beim raschen Verdunsten des Auszuges, in der Wärme, bleiben nur durchscheinende, amorphe Ringe zurück. Ein Zusatz von etwas Alkohol

[1]) Schälchen, in denen eine ätherische Lösung verdampft wird, dürfen nie zu weit gefüllt werden; der Auszug zieht sich sonst über den Rand.

zu dem Aetherauszuge macht, dass sich der Rückstand mehr in der Mitte der Schälchen concentrirt. Ebenso treten Codein, Thebain, Papaverin, Brucin, Atropin, sowie Hyoscyamin und Physostigmin in Krystallen auf; letztere hinterbleiben jedoch, wenn unrein, als gelbliche, firnissartige Massen. Veratrin tritt in der Regel als weisses Pulver auf, ebenso Delphinin, Aconitin, Emetin. Codein ist in Wasser leicht auflöslich, auch Hyoscyamin ist darin löslich, wie Physostigmin. Die anfangs farblose wässerige Lösung des letzteren röthet sich bald. Atropin krystallisirt aus heissem Wasser in seidenglänzenden Nadeln.

Eine Reinigung des so erhaltenen Alkaloides, wenn sie erforderlich sein sollte, ist ähnlich wie oben angegeben, durch Verwandlung in Salzlösung und Behandeln dieser mit Aether, zu erreichen. Man übergiesst das Alkaloid mit etwas Wasser, setzt Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure) hinzu, dass saure Lösung entsteht, und schüttelt diese mit Aether. Die gereinigte Salzlösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freie Alkaloid in Aether übergeführt; den Aetherauszug verdunstet man.

Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Alkaloid ist, und eventuell zur Ermitteluug, welches Alkaloid vorliegt, schreitet man zu den S. 43 u. f. angegebenen Versuchen.

Für die Prüfung mit den Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen verwendet man von dem nicht völlig reinen Theile des Rückstandes (dem harzigen Ringe im Schälchen). Man löst etwas davon mit der Spitze eines Federmessers ab, bringt es in ein kleines Uhrglas, giebt einen grossen Tropfen Wasser zu und eine Spur Salzsäure, um eine Salzlösung zu bilden, setzt kleine Tropfen von dieser auf eine Glasplatte, welche auf dunklem Papiere liegt und prüft die Tropfen mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Gerbstofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung u.a.m. Sollte man beim Zusetzen der Säure nicht vorsichtig genug gewesen sein, so lässt man die saure Lösung eintrocknen und löst den Rückstand in einem Tropfen Wasser auf.

Zu den charakteristischen Reactionen nimmt man die reinsten Partikelchen des Rückstandes, von der tiefsten Stelle des Schälchens oder Uhrglases. Noch besser lassen sich manche dieser Reactionen hervorrufen, wenn man von dem Rückstande in einigen Tropfen Weingeist löst, die Lösung in verschiedenen Schälchen eintrocknen lässt und mit dem Verdampfrückstande operirt. Man bringt ein Körnchen in einen Tropfen oder ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Porzellanschälchen befindet. Färbt sich die Flüssigkeit innerhalb zwei bis vier Stunden durch Gelb, Gelbroth und Rothbraun schön violettroth, so liegt Aconitin (NB. „deutsches“) vor (Seite 76). Kirschrothe Färbung, die beim Erwärmen eintritt, zeigt Veratrin an (S. 69); blutrothe Färbung, die ohne Erwärmen sich zeigt, deutet auf Thebain (S. 59). Wird die farblose oder schwach gelbliche Lösung in

kalter concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelviolett, so liegt Papaverin vor. Unreines (rhoeadinhaltiges?) Papaverin löst sich schon in der Kälte mit blauvioletter Färbung auf (S. 61). Ein anderes Körnchen löst man in einem oder einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen, um mit einem Stückchen chromsaurem Kalium auf Strychnin anzufragen. Oder man behandelt den Verdampfrückstand in einem Schälchen mit einer Lösung von chromsaurem Kalium, wie es Seite 64 beschrieben. Ein Körnchen, oder der Verdampfrückstand in einem Schälchen, wird mit concentrirter Salpetersäure betropft; violette Färbung deutet auf Colchicin, das hier ebenfalls noch zu suchen ist und sich schon durch die gelbe Farbe seiner Lösungen auszeichnet. Nach der Behandlung mit Salpetersäure macht man mit Alkalilauge alkalisch (S. 70). Brucin färbt Salpetersäure schön roth, und die durch Erwärmen gelb gewordene Flüssigkeit wird durch Zinnchlorür violett (S. 66). Narcotin giebt sich durch die Unlöslichkeit seiner Krystalle in essigsäurehaltigem Wasser zu erkennen; in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure in die Lösung gebracht, entsteht rothe Färbung (S. 57). Codein ist in Wasser (warmem) leicht auflöslich. Bringt man das feste Alkaloid mit wenig Zuckerlösung und Schwefelsäure zusammen, so stellt sich beim Erwärmen purpurrothe Färbung, ähnlich wie bei Gallensäure unter gleichen Bedingungen, ein. Die bis auf 150° C. erwärmte Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure wird, nach dem Erkalten, durch etwas Salpetersäure blutroth (S. 58). Auf Aconitin kann man auch mit Phosphorsäure prüfen (S. 76). Auch auf Digitalin prüfe man noch, denn, wie Colchicin, ist es der sauren Lösung durch Aether kaum vollständig zu entziehen.

Hat man auf diese Weise die Natur des Alkaloides erkannt, so macht man begreiflich noch bestätigende Versuche, wenn Material dazu vorhanden ist. Reicht die Menge der Substanz aus, so wird die Wirkung auf ein kleines Thier versucht. Man berücksichtige, dass das Eintreffen einer einzigen, noch dazu vielleicht rasch vorüber gehenden oder nicht beständigen Reaction die Identificirung mit einem pflanzlichen Alkaloide nicht gestattet, dass es dazu vielmehr der Uebereinstimmung in einer Anzahl von Reactionen, wenn nicht in der Gesammtheit derselben bedarf; man berücksichtige ferner auch, dass es Ptomaine giebt, die sich durch ihr Verhalten gegen Reagentien bestimmten starren Pflanzenbasen (z. B. Strychnin, Veratrin, Delphinin, Atropin s. o.) an die Seite stellen. Um zu entscheiden, ob der fragliche Körper ein Ptomain ist, hat man auf alle Fälle die physiologische Wirkung desselben mit derjenigen des Alkaloides zu vergleichen, womit dasselbe die grösseste chemische Analogie zeigt [1]).

---

[1]) Es ist oben (S. 12, Anm.) gesagt worden, dass durch Uebergiessen der Untersuchungsobjecte mit Alkohol der Bildung der Ptomaine vorgebeugt würde. Ich möchte hier, um irrthümlichen Auslegungen vorzubeugen, be-

Ist keines von den aufgeführten Alkaloiden nachzuweisen, ungeachtet die Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen das Vorhandensein eines Alkaloides dargethan haben, so muss dies ein Alkaloid sein, für welches es an einem sehr charakteristischen Erkennungsmittel noch fehlt, also z. B. Atropin, Delphinin, Physostigmin, Hyoscyamin, Emetin. Für Atropin ist die von Vitali (S. 72) angegebene Reaction, sowie die pupillenerweiternde Wirkung, die an dem Auge einer Katze versucht werden kann, bezeichnend[1]). Der liebliche Blumengeruch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon wird sich wohl selten erkennen lassen (S. 72). Auch Hyoscyamin erweitert die Pupille (S. 74), während Physostigmin die Pupille bedeutend verengert. Man stellt den Versuch wiederum an dem Auge einer Katze an (S. 80). Physostigmin wird in wässeriger Lösung durch Chlorkalklösung anfangs röthlich gefärbt. Delphinin giebt mit Schwefelsäure und Bromwasser eine ähnliche Reaction wie Digitalin unter diesen Umständen (S. 75). Emetin wirkt brechenerregend. Man bediene sich zu dem Versuche eines Frosches und bringe das Alkaloid subcutan bei. 1·5 bis 2 mg sind zu dem Versuche erforderlich. Emetin löst sich ausserdem in Fröhde's Reagens fast augenblicklich mit chocoladenbrauner Färbung auf (S. 81).

Wie oben gesagt ist (S. 103), geht das Morphin bei der Behandlung der durch Natronlauge alkalisch gemachten Alkaloidsalzlösung mit Aether nicht, oder doch nur in Spuren in diesen über, bleibt vielmehr in der alkalischen Flüssigkeit, ebenso wie Apomorphin, Narcein und Curarin, welche aus ihren alkalischen Salzlösungen von Aether unter keinen Umständen aufgenommen werden (S. 104), zurück. In dieser Flüssigkeit, sie ist mit *M* bezeichnet worden, hat man also Morphin, Apomorphin, Narcein und Curarin zu suchen. Ich betrachte dies eigenthümliche Verhalten des Morphins, Apomorphins, Narceins und Curarins als höchst erwünscht für unseren Zweck, weil es die Trennung dieser Alkaloide von den anderen Alkaloiden ermöglicht. Wie ebenfalls schon oben gesagt wurde, werden die Reactionen des Strychnins durch Morphin beeinträchtigt (S. 65) und giebt Curarin mit Chromsäuresalz eine ähnliche Reaction wie Strychnin (S. 79[2]).

Das Morphin lässt sich in der Flüssigkeit *M* mit grosser Leichtigkeit unmittelbar nachweisen. Man verjagt aus derselben den Aether

---

merken, dass damit nicht gesagt sein sollte, dass Weingeist die Bildung der Ptomaine in jedem Falle völlig ausschlösse.

[1]) Auch das Gelsemin, das Alkaloid der Wurzel des wilden Jasmins (*Gelsemium sempervirens*), wirkt auf die Pupille und die Accommodation, führt daneben aber auch die für Wurstvergiftung „*Botulismus*" so charakteristische Lähmung des oberen Augenlides herbei.

[2]) Nach einer Angabe von Neubauer soll unter Umständen Morphin in namhafter Menge, neben Strychnin, aus alkalischer Lösung in Aether übergehen. Wir haben es nie in Lösung bringen können.

durch Erwärmen, giebt eine Probe (1 oder 2 cbcm) davon in eineProbirröhre und macht sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Nunmehr setzt man ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und ein Körnchen Jodsäure zu und schüttelt tüchtig. Tritt rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffes resp. Chloroforms ein, so kann Morphin vorhanden sein. Einen sicheren Schluss auf die Gegenwart des Morphins zu ziehen, gestattet jedoch der Eintritt der Reaction nicht, da in der Flüssigkeit Körper enthalten sein können, welche, wie das Morphin, die Jodsäure reduciren [1]). Beibt der Schwefelkohlenstoff resp. das Chloroform ungefärbt, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass Morphin in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist. Man berücksichtige ferner, dass auch Apomorphin Jodsäure reducirt.

Um das Morphin aus der Flüssigkeit *M* zu erhalten, wird auf folgende Weise operirt. Man giebt zu der durch Erwärmen von Aether befreiten Flüssigkeit, wenn sie trübe sein sollte, noch ein wenig Natronlauge hinzu, um sicher alles Morphin zu lösen, und filtrirt sie, wenn nöthig. Hierauf mischt man derselben concentrirte Salmiaklösung zu und lässt sie in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen. Durch den Salmiak kommt Ammoniak an die Stelle des Natrons in die Flüssigkeit; das Morphin fällt entweder sogleich nieder, oder scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, in dem Maasse, als das Ammoniak abdunstet, in Krystallen aus, von denen man die Flüssigkeit abgiessen, und die man durch Abspülen reinigen kann.

Noch sicherer lassen sich kleine Mengen von Morphin auf folgende Weise erhalten. Man schüttelt die durch Salmiak ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit *M* ohne Verzug mit Amylalkohol (reinem Fuselöl, Siedep. 130 bis 132° C.); dieser nimmt das Morphin auf und hinterlässt es beim Verdampfen an einer warmen Stelle [2]). Da der Amylalkohol einen weit höheren Siedepunkt hat, also weit weniger flüchtig ist, als Aether, so kann das Lösungsvermögen desselben durch Erwärmen erhöht werden. Die Trennung der Lösung des Morphins in dem Amylalkohol von der wässerigen Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmt, wird durch Abgiessen, durch eine Saugpipette, oder durch einen kleinen Scheidetrichter bewerkstelligt.

Wenn man auf die erst erwähnte Art und Weise operirte, so unterlasse man nicht, mag sich Morphin ausgeschieden haben oder nicht, die Flüssigkeit nachträglich noch mit Amylalkohol zu behandeln, um Spuren des Alkaloids in diesen überzuführen.

---

[1]) Wenn man Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und Jodsäure schüttelt, so zeigt sich bisweilen eine schwach röthliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs.

[2]) Auch aus der von Natron alkalischen Flüssigkeit geht, wie wiederholt gesagt, Morphin in den Amylalkohol über, aber nicht so leicht wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

Anstatt die Flüssigkeit *M* durch Salmiak ammoniakalisch zu machen, kann man dieselbe auch mit Salzsäure erst schwach sauer und hierauf durch Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch machen. Namentlich für die Behandlung mit Amylalkohol halte ich dies für besser.

Die Reinigung des beim Verdampfen der Amylalkohollösung erhaltenen Morphins, wenn sie nöthig sein sollte, wird wesentlich wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Alkaloid in Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit heissem Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Das saure Wasser entzieht dem Amylalkohol das Alkaloid, färbende Stoffe u. s. w. bleiben im Amylalkohol zurück. Durch wiederholtes Schütteln der heissen wässerigen Flüssigkeit mit Amylalkohol lassen sich die färbenden Stoffe vollständig entfernen. Die so gereinigte Alkaloidsalzlösung wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch Schütteln mit Amylalkohol, in der Wärme, das Morphin entzogen. Der Auszug, langsam verdampft, hinterlässt das Morphin, meistens krystallinisch oder krystallisirt.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass man auch sogleich die ursprüngliche Lösung des Morphins in Amylalkohol, in welcher das Alkaloid möglicher Weise mit färbenden Stoffen u. s. w. vorkommt, mit heissem sauren Wasser schütteln und so eine wässerige Lösung von reinerem Alkaloidsalze erzielen kann, aus welcher dann das Morphin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Amylalkohol übergeführt wird [1]).

Kommt in der mit Amylalkohol zu behandelnden alkalischen Flüssigkeit *M* Arsenigsäuresalz (in Folge des Gehaltes der Objecte an arseniger Säure) vor, so wird ihr dieses in geringer Menge, worauf Kubel zuerst aufmerksam wurde, durch Amylalkohol entzogen und

---

[1]) Erdmann und v. Uslar sind es gewesen, welche den Amylalkohol zur Ausmittelung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zuerst anwandten, und zwar in weit ausgedehnterem Maasse, als es sich aus Vorstehendem ergiebt. Sie empfahlen nämlich, den Amylalkohol allgemein, anstatt des Aethers, als Lösungsmittel für die Alkaloide. Wegen seiner geringen Flüchtigkeit ist er nicht gut für flüchtige und leicht zersetzbare Alkaloide (Coniin, Nicotin, Atropin u. a. m.) zu benutzen, und dass er Morphin zugleich mit anderen Alkaloiden löst, halte ich für keinen Vorzug. Ueberdies trennt sich der Amylalkohol weit weniger gut von wässerigen Flüssigkeiten, als der Aether, der in dieser Beziehung bisweilen schon Last genug macht, und die Lösung der Alkaloide in Amylalkohol liefert beim Verdunsten nicht so leicht Krystalle, wie die Lösung in Aether. Zum Abscheiden des Morphins in oben angegebener Weise ist aber der Amylalkohol ganz vortrefflich. Der widrige Geruch und die den Kopf einnehmende Wirkung des Dunstes sind freilich keine angenehme Zugaben. Auch Benzol und Petroleumäther trennen sich unter Umständen sehr schwierig von wässerigen Flüssigkeiten. Zusatz von einigen Tropfen Weingeist bewirkt dann meistens die Trennung. Ebenso bei Amylalkohol.

bleibt, event. neben dem Morphin, beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück[1]). Da arsenige Säure aus Jodsäure Jod frei macht, ausserdem wegen ihrer reducirenden Wirkung die meisten anderen Reactionen des Morphins beeinträchtigt (z. B. die mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure resp. chromsaurem Kalium), so muss man in solchem Falle die arsenige Säure fortschaffen, und nichts ist leichter als dieses. Man leitet zu dem Zwecke in die durch Salzsäure schwach sauer gemachte Flüssigkeit *M* Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, wodurch alles Arsen als Tersulfid abgeschieden wird. Dem (durch Ammoniak) alkalisch gemachten Filtrate entzieht Amylalkohol das Morphin, frei von arseniger Säure.

Zur Constatirung, dass das, was man auf die eine oder andere Weise gefunden, wirklich Morphin ist, werden nun die S. 51 u. f. mitgetheilten Versuche angestellt. Ein Körnchen des erhaltenen Alkaloids erwärmt man ziemlich stark mit concentrirter Schwefelsäure und fügt zu derselben nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure. Bei Gegenwart von Morphin tritt blutrothe Färbung ein. — Man bringt in einen oder einige Tropfen Salpetersäure ein Körnchen der Substanz; Morphin färbt die Säure roth. — Eine sehr kleine Menge der Base löst man, unter Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in rauchender Salzsäure und verdunstet; es bleibt, wenn die Base Morphin ist, ein purpurrother Rückstand, welcher, in Wasser aufgenommen, nach der Neutralisation mit saurem kohlensaurem Natrium mit Jod und Aether die auf der Ueberführung des Morphins in Apomorphin beruhende Pellagri'schen Reaction giebt (S. 52). Man giebt in ein Probirröhrchen etwas Wasser, löst ein wenig Jodsäure darin, fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt. Bleibt der Schwefelkohlenstoff ungefärbt, so setzt man ein Körnchen der Substanz zu; ist sie Morphin, so lagert sich der Schwefelkohlenstoff, nach tüchtigem, anhaltendem Schütteln, roth oder röthlich gefärbt ab. — Ein paar Körnchen löst man, in einem Schälchen, in Wasser und der eben erforderlichen Menge Salzsäure. Die Lösung lässt man eintrocknen, um jede Spur freier Säure zu entfernen. Von der wässerigen Lösung des Rückstandes verwendet man einzelne Tropfen zur Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodlösung und mit den Lösungen von Platinchlorid, Goldchlorid und Gerbstoff. Die ersteren bringen die a. a. O. beschriebenen Fällungen hervor, wenn die Körnchen Morphin sind, während Gerbstofflösung keine Fällung oder nur eine sehr geringe Trübung bewirkt. Zu dem Reste der Lösung in dem Schälchen giebt man mit einem Glasstabe höchst verdünnte Eisenchloridlösung (oder ein Körnchen Eisenammonalaun); es tritt blaue Färbung ein beim Vorhandensein von Morphin. Man berücksichtige jedoch, dass Ptomaine existiren, welche mit dem Morphin Aehnlichkeit haben und

---

[1]) Auch freie arsenige Säure löst sich in Amylalkohol.

im Gange der Untersuchung an derselben Stelle wie dieses gefunden werden (S. 101)[1]).

Auch das Apomorphin ist, da es weder seiner sauren, noch seiner durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen wird, in der Flüssigkeit *M* zu suchen; nur die Zersetzungsproducte des Alkaloides gehen sowohl aus der einen, als auch aus der anderen Lösung mit röthlicher oder violetter Färbung in jene Ausschüttelungsflüssigkeit ein (S. 107). Da aber das Apomorphin sich in einer Kali oder Natron enthaltenden Lösung ausserordentlich schnell zersetzt, weit langsamer hingegen in ammoniakalischer Lösung, und sich zudem einer solchen weit bequemer durch Aether, als durch Amylalkohol entnehmen lässt, so empfehle ich, sobald Anzeichen für die Gegenwart jenes Alkaloides vorhanden sein sollten, z. B. die Aetherlösung, worin Colchicin u. s. w., oder die, worin Coniin, Narcotin u. s. w. zu suchen sind, röthlich gefärbt erscheint, die Flüssigkeit *M*, welcher zweckmässig nur die eben erforderliche Menge von Natronlauge zugesetzt wurde (S. 107, Anm.), ohne Verzug mit so viel einer concentrirten Salmiaklösung zu versetzen, als nöthig ist, um alles fixe Alkali jener zu binden, und der so entstandenen ammoniakalischen Flüssigkeit das Apomorphin durch Schütteln mit Aether zu entziehen. Dieser hinterlässt dann beim Verdunsten das Alkaloid in relativ reinem Zustande, als mehr oder weniger dunkelgrünen, krystallinischen Rückstand. Man kann begreiflich auch die Flüssigkeit *M* mit einer Säure bis zur schwach sauren Reaction versetzen, dann mit Ammoniak übersättigen und hierauf das Apomorphin mit Aether ausschütteln. Zur eventuellen Reinigung nimmt man das Alkaloid in wenig schwach salzsäurehaltigem Wasser auf, schüttelt die Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus und verdunstet sie dann. Es hinterbleibt salzsaures Apomorphin in Gestalt kleiner grünlicher Krystalle, die haltbarer sind, als die freie Base. Für den Fall, dass man nur auf Apomorphin, nicht zugleich auf andere Alkaloide zu untersuchen haben sollte, empfehle ich, die wässerige Lösung des sauren Rückstandes des gereinigten Alkoholauszuges der Objecte (S. 106) nicht mit Natronlauge zu übersättigen, sondern mit *Magnesia usta* im Ueberschuss zu versetzen und dann mit Aether auszuschütteln. Das Alkaloid hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren in noch weniger verändertem Zustande, als aus der ätherischen Lösung, die aus seiner ammoniakalischen Lösung resultirt, weil die in Wasser so gut wie nicht lösliche und kaum basische Magnesia auf das frei gemachte Apomorphin verhältnissmässig sehr wenig zersetzend einwirkt. Zur Constatirung, dass das auf die eine oder andere Weise erhaltene Alkaloid Apomorphin ist, dienen die oben (S. 56) angegebenen Reactionen. Das Alkaloid giebt mit Jod die Pellagri'sche Reaction ohne vorhergegangene Behandlung mit Schwefel-

---

[1]) Es mag hier nachträglich erwähnt werden, dass nach neueren Beobachtungen von Marmé auch das Morphin innerhalb faulender thierischer Theile lange Zeit der Zersetzung widersteht.

säure und Salzsäure. — Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird sofort nach ihrer Darstellung durch eine Spur Salpetersäure dunkel blutroth gefärbt u. s. w. — Der Umstand, dass Aether einer ammoniakalischen Lösung Apomorphin, nicht Morphin und Narcein entzieht, gestattet begreiflich auch die Trennung dieser beiden Basen vom Apomorphin. In der vorher mit Salmiak ammoniakalisch gemachten und dann mit Aether erschöpften Lösung *M* werden nur noch Morphin und Narcein enthalten sein können [1]).

Auch nach Narcein hat man in der Flüssigkeit *M* zu suchen, da Aether, wie gesagt, weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung das Alkaloid aufnimmt. Amylalkohol entzieht dasselbe der alkalischen Flüssigkeit, aber nie vollständig, und hinterlässt es beim Verdunsten. Die Reinigung des aus der Amylalkohollösung bleibenden Alkaloides wird, wenn nöthig, wiederum wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Narcein in heissem Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das Alkaloid geht aus dem Amylalkohol in die wässerige Flüssigkeit über, färbende Stoffe u. s. w. bleiben in dem Amylalkohol. Wenn man durch wiederholtes Schütteln mit Amylalkohol die wässerige Salzlösung so weit wie möglich gereinigt hat, wird sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und ihr durch mehrfaches Schütteln mit Amylalkohol in der Wärme das Narcein wieder entzogen. Der amylalkoholische Auszug liefert beim Verdampfen das reine Narcein. Sehr leicht lässt sich der alkalischen Lösung das Narcein auch durch Chloroform entziehen. Die Trennung des Narceins von etwa vorhandenem arsenigsaurem Salze wird auf dieselbe Weise, wie die Trennung desselben vom Morphin bewerkstelligt [2]). Das Narcein krystallisirt aus heissem Wasser sehr leicht und ist durch seine Löslichkeit in Wasser auch leicht von etwa vorhandenem Morphin, welches im Wasser so gut wie unlöslich ist, zu scheiden. Zur Bestätigung, dass das, was der Amylalkohol zurückgelassen hat, Narcein ist, dienen die oben (S. 60) angegebenen Reactionen. Ein Körnchen des festen Rückstandes wird mit Jodwasser übergossen; Narcein wird blau gefärbt. Ein anderes Körnchen wird in heissem Wasser gelöst und Kaliumzinkjodid hinzugefügt. Enthält die Lösung Narcein, so

---

[1]) Eine Spur von Morphin wird allerdings der ammoniakalischen Flüssigkeit schon durch Aether entzogen werden (s. o.).

[2]) Ebenso kann man, begreiflich, Apomorphin von arsenigsaurem Salze trennen. Das Apomorphin erleidet nach meinen Erfahrungen bei Behandlung seiner wässerigen salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung, abgesehen davon, dass, erwünschter Weise, die grüne Farbe, welche die Lösung bei einigem Stehen an der Luft regelmässig annimmt, verschwindet. Verdunstet man eine wässerige Lösung von Apomorphinhydrochlorat unter jeweiligem Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt das Salz fast farblos zurück. Die grüne Färbung scheint hiernach auf der Bildung eines Oxydationsproductes zu beruhen, das durch Schwefelwasserstoff wieder reducirt wird.

scheiden sich lange Nadeln aus, welche nach einiger Zeit blau werden. Enthält das Kaliumzinkjodid freies Jod, so fallen die Krystalle sogleich blau aus. Andere Pröbchen prüft man mit Schwefelsäure, Erdmann's Mischung, Fröhde's Reagens u. a. m. auf die oben angegebene Weise.

Wie gesagt, geht, bei der Behandlung der alkalischen Alkaloidsalzlösung *M* mit Amylalkohol, das Narcein nur zum Theil, das Curarin gar nicht in diesen über. In der nach der Behandlung jener Lösung mit Amylalkohol bleibenden Flüssigkeit, wir wollen sie *M'* nennen, hat man demnach eventuell den Rest des Narceins und die ganze Menge des Curarins zu suchen. Zur Isolirung des Narceins kann man nach Dragendorff auf folgende Weise verfahren. Man trocknet die alkalische Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Glaspulver im Wasserbade völlig ein, übergiesst den zerriebenen Rückstand in einem Kölbchen mit möglichst wasserfreiem Alkohol und lässt bei gelinder Wärme einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Hierauf leitet man in die Flüssigkeit zur Ueberführung des freien Alkalis in unlösliches Kohlensäuresalz einen mässigen Strom von (durch Schwefelsäure) getrockneter Kohlensäure ein, bringt das Ganze auf ein Filterchen, wäscht das Unlösliche mit absolutem Weingeist aus und verdampft den alkoholischen Auszug, welcher nun eine verhältnissmässig reine Narceinlösung darstellt, im Wasserbade. Zur Beseitigung von etwa vorhandenen in Wasser unlöslichen Stoffen (Fett und dergleichen) nimmt man den Verdampfungsrückstand wieder in warmem Wasser auf (weil Narcein in kaltem Wasser schwer löslich ist), entfernt das ungelöst Bleibende durch ein kleines Filter, dampft das klare wässerige Filtrat im Wasserbade ein und nimmt den Rückstand wieder in Alkohol unter Erwärmen auf. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten in der Regel das Narcein in einem für die Anstellung der Reactionen hinreichend reinem Zustande. Sollte dieses nicht der Fall sein, so muss man die noch vorhandenen Verunreinigungen durch Wiederholung der beschriebenen Operationen möglichst zu entfernen suchen. Auf dieselbe Weise kann man auch das Curarin aus der Flüssigkeit *M'* isoliren. Man berücksichtige, dass Curarin in Wasser leicht löslich ist, dass man also dem beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges bleibenden Rückstande das etwa darin vorhandene Curarin schon durch Behandeln mit kaltem Wasser entziehen kann. Die Leichtlöslichkeit des Curarins steht übrigens der Reindarstellung desselben sehr im Wege. Dass man nach Narcein in der Flüssigkeit *M'* nur dann zu suchen braucht, wenn man dasselbe schon in dem Amylalkoholauszuge aus der Flüssigkeit *M* nachgewiesen hat, liegt auf der Hand.

Zur Bestätigung, dass das, was man auf die soeben angegebene Weise aus der Flüssigkeit *M'* isolirt hat, Narcein ist, schreitet man wiederum zu den auf Seite 60 angegebenen Versuchen. Narcein ist leicht (aus siedendem Wasser) in Krystallen zu erhalten, schmeckt schwach bitter, hinterher styptisch, und wird durch Jodwasser blau ge-

färbt. Seine Salzlösung giebt mit Kaliumzinkjodid einen allmälig blau werdenden Niederschlag. Erwärmt man eine nicht zu geringe Menge des Alkaloides in einem Schälchen mit concentrirtem Fröhde'schen Reagens, so färbt sich dasselbe roth und beim Erkalten vom Rande aus allmälig kornblumenblau u. s. w. Curarin wird wohl meistens nur als amorphe, sehr hygroskopische Masse resultiren. Es schmeckt stark bitter und ist durch sein Seite 78 angegebenes Verhalten gegen Schwefelsäure und chromsaures Kalium ausgezeichnet [1]). Ist genug Material vorhanden, so werden selbstverständlich noch andere bestätigende Versuche angestellt. Auch die Wirkung auf ein kleines Thier (Frosch) kann versucht werden.

Falls es auf dem oben angegebenen Wege nicht gelingen sollte, das Curarin in dem zur Anstellung der Reactionen erforderlichen Reinheitsgrade darzustellen, empfehle ich, das so weit möglich gereinigte Alkaloid nach dem Vorgange von Dragendorff schliesslich wiederholt mit kleinen Mengen von Chloroform zu behandeln. Die ersten Auszüge enthalten, neben kleinen Mengen von Curarin, die noch vorhandenen färbenden Stoffe, die späteren Auszüge ein verhältnissmässig reines Alkaloid. Der Verdampfungsrückstand der letzteren wird dann zu chemischen Reactionen, und der der ersten Auszüge zu physiologischen Versuchen benutzt.

Nach Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin und Cantharidin hat man in dem Seite 107 mit *P* bezeichneten Aetherauszuge aus der sauren Flüssigkeit zu suchen, welche eventuell Alkaloidsalz enthält. Man erinnere sich, dass die Behandlung dieser sauren Flüssigkeit mit Aether zugleich die Entfernung färbender Stoffe bezweckt, berücksichtige, dass diese sich daher in dem Aetherauszuge finden [2]). Der beim Verdampfen dieses Auszuges bleibende Rückstand ist deshalb mehr oder weniger stark gefärbt. Er reagirt auch stets sauer (von Weinsäure, Milchsäure), wenn man nicht, wie es vorgeschrieben wurde, die saure Reaction der Flüssigkeit, vor dem Schütteln mit Aether, abgestumpft hat [3]). Man erinnere sich ferner, dass ich gerathen habe, die letzten

---

[1]) Das Gelsemin soll sich gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat ähnlich wie Curarin und Strychnin verhalten.

[2]) Bei Gegenwart von Apomorphin kann auch, worauf hier nochmals aufmerksam gemacht werden soll, das mehrfach erwähnte Zersetzungsproduct dieser Base in den Aetherauszug eingehen und wird diesen dann röthlich oder violett färben (S. 55). Ebenso können, auch das mag wiederholt hervorgehoben werden, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid und wohl auch freie arsenige Säure aus der sauren Lösung in den Aether wandern.

[3]) Dass aus einer nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit keine Säure (Weinsäure) in den Aether übergeht, muss darin begründet sein, dass eine solche nicht freie Säure, sondern saures Salz enthält, welches keine Säure an den Aether abgiebt. Oxalsäure lasse ich nicht mehr zum Ansäuern verwenden, weil sie auch als saures Salz in Aether eingeht.

Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit für sich zu lassen, da sie fast frei sind von färbenden Stoffen; endlich, dass auch geringe Mengen von Veratrin und von Atropin in den Aether übergehen [1]).

Da Pikrotoxin sowohl, als Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so behandelt man den Rückstand im Schälchen mit Wasser, unter Erwärmen, und trennt die Lösung von dem harzartigen Ungelösten. Gelbe Färbung der Lösung deutet hier schon auf Colchicin. Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Calciums zu neutralisiren, sie einzudampfen, den Rückstand mit Aether auszuziehen, bis zur Erschöpfung, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen, wobei das etwa vorhandene Veratrin zum grössten Theile zurückbleiben wird.

Man ermittelt nun den Geschmack der Lösung, eventuell, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt ist. Pikrotoxinlösung schmeckt stark bitter. Digitalinlösung schmeckt kratzend, ekelhaft.

Einen Tropfen der Lösung prüft man mit Gerbstofflösung; Colchicin und Digitalin (dies wenn die Lösung nicht zu verdünnt) werden dadurch gefällt, Pikrotoxin nicht. Colchicin wird auch durch Jodlösung und Goldlösung gefällt, die beide weder auf Digitalin, noch auf Pikrotoxin wirken. Man denke an die Spuren Atropin und Veratrin.

Auf den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung lässt man concentrirte Salpetersäure fliessen; die für Colchicin charakteristische violette Färbung lässt sich erkennen, selbst wenn der Rückstand extractartig, braun sein sollte; dann verdünnt man und macht mit Alkalilauge alkalisch, wodurch die rothgelbe Färbung zum Vorschein kommt (S. 70).

Den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung löst man in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung rührt man mit einem in Bromwasser getauchten Glasstabe um. Digitalin giebt die charakteristische röthliche Färbung (S. 84). Die späteren Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit, für sich verdampft, liefern eventuell Colchicin und Digitalin sehr rein für die Versuche (siehe oben).

Es ist aber auch ein Leichtes, das Colchicin von den fremden Beimengungen zu befreien. Zu dem Zwecke nimmt man nach Dannenberg das unreine Alkaloid in Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, die Lösung durch ein kleinstes Filter, fällt das Filtrat mit Gerbsäure, zersetzt den Niederschlag, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch

---

[1]) Reagirt die Alkaloidsalzlösung stark sauer, so gehen höchstens kaum nachweisbare Spuren von Veratrinsalz in den Aether über. Dass Spuren von Atropinsalz in den Aether übergehen, beruht darauf, dass der Aether beim Schütteln mit der sauren Lösung wasserhaltig wird und so die Fähigkeit erhält, von dem Salze kleine Mengen aufzunehmen. Wird der atropinhaltige Aether 1 bis 2 Male mit Wasser geschüttelt, so wird das Alkaloidsalz dem Aether wieder entzogen.

feuchtes Bleioxydhydrat[1]), worauf man der Masse durch Alkohol, Aether, oder noch besser durch Chloroform, das reine Alkaloid entzieht. Man berücksichtige, dass im normalen Biere ein nicht giftiger, alkaloidischer Stoff enthalten ist, der gegen concentrirte Salpetersäure sich ähnlich wie Colchicin verhält (S. 71). Das nach dem eben erörterten Verfahren gereinigte Alkaloid liefert jedoch mit Salpetersäure die für Colchicin charakteristische Reaction nicht mehr (Dannenberg[2]).

Pikrotoxin muss man krystallisirt zu erhalten suchen; die langen, seidenglänzenden, von einem Punkte strahlig ausgehenden Krystalle, mit denen sich ein Uhrglas überzieht, auf welchem eine weingeistige oder wässerige Lösung von Pikrotoxin langsam verdunstet, sind höchst charakteristisch. Auch beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objectglase entstehen sie und sind dann unter dem Mikroskope leicht zu erkennen.

Leider geben nur sehr reine Lösungen diese charakteristische Krystallisation. Eine solche Lösung wird oft auf folgende Weise erhalten. Man verdampft die wässerige Lösung, zieht den Rückstand mit Aether in gelinder Wärme aus, lässt den abgegossenen Auszug in einem Uhrglase verdunsten, löst den Rückstand, im Glase, in Weingeist, in gelinder Wärme und stellt die entstehende Lösung zum freiwilligen Verdunsten hin. Das Uhrglas erscheint dann ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen.

Sollte die wässerige Lösung sehr gefärbt sein, so giebt man ihr vorsichtig eine Lösung von essigsaurem Blei hinzu, so lange Fällung entsteht, filtrirt, beseitigt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft das Filtrat oder schüttelt es mit Aether. Auf diese Weise ist es mir auch gelungen, sehr reines Digitalin für die Digitalinreaction zu erhalten.

Mit den Krystallen oder mit einem möglichst reinen Verdampfrückstande werden die Seite 82 angeführten Versuche angestellt. Man macht namentlich eine wässerige Lösung durch einen oder einige Tropfen Natronlauge alkalisch, fügt einen oder ein paar Tropfen Fehling'sche Flüssigkeit hinzu und erhitzt; Pikrotoxin bewirkt die Ausscheidung von gelbem oder rothgelbem Kupferoxydul. Bei sehr geringer Menge tritt nur gelbliche Trübung ein[3]).

---

[1]) D. i. der aus der Lösung eines Bleisalzes durch Ammoniak erhaltene, gut ausgewaschene Niederschlag. Auch Bleioxyd kann verwandt werden.

[2]) Nach Hertel soll das Colchicin, namentlich bei unzweckmässiger Aufbewahrung, zum Theil in Verbindungen übergehen, welche in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich sind und demnach bei Extraction eines Untersuchungsobjectes mit verdünntem Weingeist leicht übersehen werden können. Es wird deshalb empfohlen, bei auf Colchicin gerichteten Untersuchungen, das Object, nachdem es in üblicher Weise behandelt worden ist, nochmals mit absolutem Alkohol zu extrahiren.

[3]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass auch Caffein, das Alkaloid des Thees und Kaffees, auf welches man bei Unter-

Auch Cantharidin geht, wie oben gesagt, bei der Behandlung der sauren, eventuell Alkaloidsalz enthaltenden Flüssigkeit mit Aether in diesen ein und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung neben Fett, färbenden Stoffen u. s. w. zurück [1]). Ob der Verdunstungsrückstand Cantharidin enthält, zeigt am besten ein physiologischer Versuch. Um diesen anzustellen, wird ein kleines Theilchen des Rückstandes in Provenceröl unter Erwärmen aufgenommen, mit der Lösung ein Bäuschchen Charpie getränkt und dieses auf dem Arme oder der Brust mittelst Streifen von Heftpflaster befestigt. Tritt Röthung der Haut oder Blasenbildung ein, so ist Cantharidin vorhanden. Man sorge dafür, dass die Charpie fest anliegt. Um das Cantharidin aus dem Verdampfungsrückstande des Aethers zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise. Man übergiesst denselben mit Wasser, neutralisirt eventuell vorhandene Säure durch kohlensaures Calcium und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform wiederholt bis zur Erschöpfung. In dieses geht das Cantharidin, neben Fett und anderen etwa vorhandenen in Chloroform löslichen Stoffen, ein. Nunmehr schüttelt man die von der wässerigen Flüssigkeit getrennten und vereinigten Chloroformauszüge tüchtig mit kalihaltigem Wasser durch, wodurch das Cantharidin in die alkalische wässerige Flüssigkeit übergeführt wird, während Fettstoffe u. s. w. in dem Chloroform gelöst bleiben (S. 85). Wird die alkalische Flüssigkeit von der Chloroformlösung getrennt, mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Chloroform geschüttelt, so erhält man eine reine Lösung von Cantharidin in Chloroform, aus welcher, nachdem man sie, um etwa anhängende Säure zu entfernen, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt hat, das Cantharidin beim Verdunsten auf einem Uhrschälchen in kleinen Krystallen oder in Form eines eisblumenähn-

---

suchung von Absuden dieser Genussmittel, oder solche enthaltendem Mageninhalt stossen kann, aus saurer Lösung in Aether (auch in Benzol und Chloroform) übergeht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und ist leicht daran zu erkennen, dass es, mit etwas Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, eine Lösung giebt, die einen gelbrothen, beim Uebergiessen mit Ammoniak prachtvoll murexidroth (purpurfarben) werdenden Rückstand hinterlässt. Ebenso geht von den häufig als Medikament angewandten Chinin und Cinchonin letzteres aus saurer, ersteres aus alkalischer Lösung in Aether ein. Ein Specialreagens auf Cinchonin ist nicht bekannt. Die Lösung des schwefelsauren Chinins fluorescirt blau und wird, mit Chlorwasser und Ammoniak vermischt, smaragdgrün gefärbt.

[1]) Aus einer mit Kali völlig neutralisirten oder übersättigten Lösung nimmt Aether kein Cantharidin auf, da eine solche Lösung das Cantharidin als salzartige Verbindung enthält und diese in Aether (auch Chloroform) unlöslich ist. Deshalb muss die mit Aether zu behandelnde Flüssigkeit noch durchaus sauer bleiben, wenn ihr der Aether das Cantharidin entziehen soll. Eine Lösung von Cantharidin in einer Lösung von Natriumcarbonat enthält, beiläufig gesagt, das Cantharidin nicht als Salz, denn es lässt sich aus derselben das Cantharidin mit Aether ausschütteln.

lichen Anfluges zurückbleibt[1]). Auch aus einer ätherischen Lösung kann das Cantharidin leicht in Krystallen erhalten werden. Zur weiteren Constatirung des Cantharidins dienen die S. 85 und 86 angegebenen Versuche. Es mag hier, zum Ueberfluss, noch einmal daran erinnert werden, dass Cantharidin mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide keine Reactionen giebt.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur Auffindung der Alkaloide hat in meinem Laboratorio stets befriedigende Resultate ergeben. Da jeder Praktikant, welcher später in die Lage kommen kann, gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen, in solchen Untersuchungen geübt wird, so ist es vielfach angewandt worden zur Untersuchung von Speisen, denen sehr kleine Mengen von Alkaloid oder alkaloidhaltigen Substanzen, bisweilen von mehreren Alkaloiden, beigemengt waren. Auch das Digitalin hat sich an dem fraglichen Orte mit aller Sicherheit nachweisen lassen. Colchicin, Cantharidin und selbst Aconitin sind ebenfalls unzweifelhaft erkannt worden[2]). Die

---

[1]) Da Cantharidin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so wird bei einem Gehalte der Objecte an Cantharidin eine kleine Menge desselben, bei der Prüfung auf Phosphor und Blausäure, aus der sauren Flüssigkeit in das Destillat (event. neben Phosphor und Blausäure) übergehen. Diese kann dem Destillate durch Schütteln mit Chloroform entzogen werden. Für den wohl kaum denkbaren Fall, dass alle drei Stoffe gleichzeitig in dem Destillate enthalten wären, kann eine Trennung derselben auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man schüttelt das Destillat zunächst mit Schwefelkohlenstoff, welcher nur den Phosphor, und dann mit Chloroform, welches das Cantharidin aufnimmt. Die rückständige Flüssigkeit enthält die Blausäure und phosphorige Säure. Ich will hier auch darauf aufmerksam machen, dass sich aus einer wässerigen Atropinsalzlösung, beim Kochen, Spuren von Atropin verflüchtigen. Deshalb kann bei der Prüfung atropinhaltiger Objecte auf Phosphor u. s. w. auch etwas von diesem Alkaloide in das Destillat gelangen.

[2]) Bei der Verarbeitung einer Speise, welcher 30 g Vinum Colchici beigemengt waren, resultirte an der betreffenden Stelle ein braunes Extract, das sich mit gelber Farbe in Wasser löste, und das mit Salpetersäure und Alkalilauge die Colchicinreaction vollkommen deutlich gab. Es wurde Material für wohl zehn Versuche erhalten (Herbst). — Aus einer Speise, welcher eine zerkleinerte Aconitknolle (3 g) beigemengt war, erhielt Lages sehr reines Aconitin, durch Phosphorsäure sicher zu erkennen. — Speisen mit 0·12 Krähenaugenpulver oder 1 mg Strychnin versetzt, gaben Material genug für verschiedene Strychninreactionen. Speisen, welche mit je 0·1 g *Extractum Strychni spirituosum* und *Extractum Opii* versetzt waren, lieferten hinreichendes Material für den Nachweis resp. des Strychnins und Brucins, Morphins und Narcotins. — In einem Infusum aus 0·2 g *Herba Digitalis* wurde von Beckurts das Digitalin mit aller Sicherheit nachgewiesen. Ist die Lösung des letzteren in Schwefelsäure sehr braun, auch wenn man viel Schwefelsäure genommen hat, so vertheilt man jene in zwei Schälchen und macht den Versuch mit Bromwasser in dem einen. Das andere dient zur Vergleichung der Farbe. Oder man giesst reine Schwefelsäure in ein Schälchen und rührt diese mit dem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, dann giebt man vorsichtig nach und

meiste Mühe hat die Auffindung des Physostigmins, Pikrotoxins und Curarins gemacht; sie gelingt uns jetzt ebenfalls in befriedigender Weise [1]).

---

nach von der braunen Lösung zu. Die röthliche Färbung zeigt sich dann ganz deutlich. — Auch Cantharidin haben wir aus mit wenig Cantharidinpulver versetzten Speisen ganz sicher abscheiden können. — Eine interessante Beobachtung, welche von J. Otto gemacht worden ist, will ich hier noch mittheilen. Einem Apotheker, der sein Staatsexamen machte, war Kartoffelbrei zur gerichtlichen Untersuchung gegeben. Dem Breie war kein Gift beigemischt worden. Bei der Prüfung auf Alkaloide lieferte der Aetherauszug aus der alkalischen Flüssigkeit eine Spur Rückstand, der mit Schwefelsäure übergossen, beim mehrstündigen Stehen, diese sehr schön violett färbte. Dies ist die Solanidinreaction; der Brei enthielt sicher eine Spur Solanin, das bei der Verarbeitung in Solanidin umgewandelt wurde. Der Versuch, mit Kartoffeln wiederholt, ergab ganz dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass es Frühjahr war, wo die Kartoffeln schon keimten. — Im Arbeitshause zu Greifswald erkrankten einst 30 Personen nach dem Genusse von Kartoffelbrei. Grohé hat das Alkaloid in den Kartoffeln nachgewiesen. Am schönsten erhält man beiläufig die Solanidinreaction, wenn man verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig über dem Alkaloide abraucht. Die Flüssigkeit färbt sich dann schwach roth, später purpurfarben, schliesslich braunroth. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Solanin durch Säuren in Solanidin (und Traubenzucker) umgewandelt wird, ist wohl kaum anzunehmen, dass man bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Alkaloide nach dem erwähnten Verfahren auf unverändertes Solanin stossen wird. Dieses geht aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer Lösung kaum in Spuren in Aether, aber leicht aus der einen, wie aus der anderen Lösung, in Amylalkohol über. Es wird eventuell also da auftreten, wo Morphin, Apomorphin und Narcein auftreten. Da Solanin auch aus saurer Lösung in Amylalkohol übergeht, Morphin, Apomorphin und Narcein nicht, so kann durch Amylalkohol in saurer Lösung eine Trennung des Solanins von den letzteren leicht bewerkstelligt werden. Solanin verhalt sich gegen Schwefelsäure wie Solanidin. Solanidin geht aus alkalischer Lösung leicht in Aether über. Die Lösungen von Solanin, auch Solanidin, in Aether, Weingeist, Amylalkohol haben grosse Neigung zu gelatiniren. — Speisen aus Fleisch und Kartoffeln lassen sich beiläufig sehr leicht untersuchen; am mühsamsten zu verarbeiten sind Speisen aus grünen Gemüsen.

[1]) Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 344) vermochte das Pikrotoxin in einer Flasche Bier zu finden, dem eine Abkochung von 10 bis 12 g Kokkelskörner zugesetzt war, oder das mit dieser Menge der giftigen Früchte gekocht war. Unmöglich kann ein Sachverständiger wirklich glauben, dass Bier vorkomme, gebraut aus einer Würze, der auf 50 Flaschen ½ kg Kokkelskörner zugegeben worden. Dass es keine Kunst ist, solche Mengen von Pikrotoxin nachzuweisen, versteht sich von selbst. Herbst erhielt nach unserem Verfahren aus einem Biere, welchem auf die Flaschen eine Abkochung von 10 g 36 Stück Kokkelskörner beigemischt waren, soviel Pikrotoxin, dass die Krystalle ein vierzölliges Uhrglas überzogen. Aus einer halben Flasche Bier, die mit einem Auszuge von 1 g (4 Stück) Kokkelskörnern versetzt war, resultirten Krystalle, die ein gewöhnliches Uhrglas ganz überzogen. Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber soll sich nach der Behauptung eines meiner Praktikanten Pikrotoxin in Speisegemischen nicht nachweisen lassen — was ich hier mit allem Vorbehalte beiläufig erwähne. Ich habe oben.

Ich will schliesslich übersichtlich zusammenstellen, wo sich bei dem im Vorstehenden beschriebenen Gange der Untersuchung, die verschiedenen Alkaloide, so wie Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin, finden und wie sie erkannt werden.

I. Aus der weinsauren wässerigen Lösung in Aether übergehend: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin (Spuren von Veratrin und Atropin, sowie von Zersetzungsproducten des Apomorphins).

Der Wasserauszug des Rückstandes vom Verdampfen des Aetherauszugs ist gelb, wird durch Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid, Goldlösung u. s. w. gefällt: Colchicin. Charakteristische Reaction mit concentrirter Salpetersäure und Alkalilauge (violette, dann orangegelbe Färbung).

Der fragliche Wasserauszug, nicht gelb, schäumt, wird concentrirt nur durch Gerbstoff gefällt: Digitalin; Geruch beim Erhitzen des Auszugs, namentlich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure und Bromwasser (violettröthliche Färbung). Verlangsamt die Herzthätigkeit.

Der fragliche Wasserauszug auch nicht durch Gerbstoff gefällt; bitterer Geschmack: Pikrotoxin. Krystallisirt zu erhalten; Reductionsprobe mit Fehling'scher Flüssigkeit.

Der Oelauszug vom Verdampfen des Aetherauszugs wirkt blasenziehend: Cantharidin. Krystallisirt zu erhalten. Giebt die allgemeinen Reactionen auf Alkaloide nicht.

II. Aus der durch Natronlauge alkalisch gemachten wässerigen Lösung in Aether übergehend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narcotin, Thebain, Codein, Papaverin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Hyoscyamin, Emetin, Physostigmin, auch Reste von Colchicin und Digitalin, sowie Zersetzungsproducte des Apomorphins.

Seite 114 gesagt, dass sich bei gerichtlichen Untersuchungen das Atropin wohl selten durch den Geruch werde erkennen lassen, den er beim Behandeln mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon entwickelt. Es sind nun in meinem Laboratorio Speisen verarbeitet worden, denen *Radix Belladonnae* und *Semen Stramonii* zugesetzt war und in beiden Fällen gab das abgeschiedene Alkaloid den fraglichen Duft. Es waren allerdings 15 g *Radix Belladonnae* und 15 g *Semen Stramonii* genommen, die Versuche auch nur angestellt worden, um zu sehen, ob das Alkaloid sich unverändert erhalte. Man muss molybdänsaures Ammon in reichlicher Menge anwenden, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern, wozu die Verunreinigungen des Alkaloids Veranlassung geben, und man muss stark erhitzen. Das im Schälchen festsitzende Alkaloid wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung wurde dem erhitzten Gemische aus Schwefelsäure und aus molybdänsaurem Ammon zugesetzt.

Flüssig: Nicotin und Coniin.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide.

Verschiedener Geruch; Nicotin weit löslicher in Wasser, als Coniin; giebt in ätherischer Lösung mit Jod lange Nadeln. Das salzsaure Salz ist amorph, die verdünnte Lösung desselben wird durch Platinchlorid, Goldchlorid, Gerbstoff gefällt. Die Coniinlösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz krystallisirt und ist doppeltbrechend; die wässerige, verdünnte Lösung wird durch Goldchlorid, Platinchlorid, Gerbstoff nicht gefällt.

Starr: die Uebrigen.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide in möglichst neutraler Salzlösung.

Charakteristische Reactionen.

Veratrin, concentrirte Schwefelsäure löst gelb, beim Erwärmen tiefroth werdend.

Narcotin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird bald gelb und durch eine Spur Salpetersäure blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Thebain, concentrirte Schwefelsäure löst sofort tief blutroth. Aus seiner Salzlösung durch Ammoniak fällbar.

Codein, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen für sich schwach blau, beim Erwärmen unter Zusatz vor sehr wenig Eisenchlorid tief blau werdend. Mit Zucker und Schwefelsäure sich purpurroth färbend. In Wasser löslich. Aus seiner verdünnten Salzlösung durch Ammoniak nicht fällbar.

Papaverin (reines), concentrirte Schwefelsäure löst farblos oder schwach gelb, beim Erwärmen dunkel violett. Fröhde's Reagens löst grün, beim Erwärmen kirschroth. Unreines (rhoeadinhaltiges?) Papaverin wird von concentrirter Schwefelsäure sofort mit blauvioletter oder blauer Färbung gelöst.

Brucin, concentrirte Salpetersäure löst roth, dann orange und gelb. Die Lösung wird nach dem Erwärmen mit Zinnchlorür violett.

Strychnin, concentrirte Schwefelsäure löst farblos, die Lösung wird durch chromsaures Kalium prachtvoll violett. Erzeugt Tetanus.

Colchicin, (gelb) wie oben.

Digitalin, wie oben.

Aconitin, die Lösung in Phosphorsäure wird beim Verdampfen, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in 2 bis 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur violettroth.

Delphinin, ähnlich wie Aconitin mit Phosphorsäure, giebt

aber auch die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Bromwasser.

Atropin, pupillenerweiternde Wirkung; giebt mit concentrirter Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon Blumengeruch. Der beim Verdunsten der Lösung in rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand wird durch alkoholische Kalilauge prachtvoll violett, dann kirschroth. Das Golddoppelsalz krystallisirt schwer aus heiss gesättigter Lösung, schmilzt beim Erhitzen unter Wasser und wird durch Licht und Wärme leicht reducirt.

Hyoscyamin, dem Atropin sich chemisch und physiologisch sehr ähnlich verhaltend. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung sofort, wird durch Licht und Wärme nicht reducirt und schmilzt unter kochendem Wasser nicht.

Physostigmin, pupillenverengernde Wirkung. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalklösung röthlich gefärbt.

Emetin, wirkt brechenerregend. Fröhde's Reagens färbt tief chocoladenbraun, nach schnellem Zusatz von Salzsäure tief blau, bald grün.

III. Aus der alkalischen wässerigen, durch Zusatz von Salmiak ammoniakalisch gemachten Lösung in Aether mit röthlicher oder violetter Farbe übergehend: Apomorphin (Spuren von Morphin).

Apomorphin, die Lösung in Schwefelsäure wird sofort nach der Darstellung durch Salpetersäure blutroth gefärbt; giebt ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure, die Pellagri'sche Reaction.

IV. Aus der ammoniakalischen wässerigen Lösung in Amylalkohol übergehend: Morphin und Narcein.

Probe der alkalischen Flüssigkeit ansäuern und mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und Jodsäure schütteln. Rothfärbung: Morphin.

Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol in der Wärme. Der Verdampfungsrückstand wie die alkalische Flüssigkeit geprüft. Die Lösung desselben in Schwefelsäure wird nach dem Erwärmen durch eine Spur Salpetersäure intensiv roth, seine neutrale Lösung in salzsäurehaltigem Wasser durch wenig Eisenchlorid blau. Nach dem Behandeln mit Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme giebt der Rückstand die Pellagri'sche Reaction.

Narcein, der Verdampfungsrückstand wird mit Jodwasser blau, seine wässerige Lösung giebt mit Kaliumzinkjodid weisse, bald blau werdende Krystalle.

V. In der alkalischen wässerigen Lösung zurückbleibend: Curarin und Narcein (Rest).

Abscheidung der Alkaloide durch Ausziehen des Rückstandes, welcher beim Eindampfen der zuvor mit Kohlensäure behandelten Lösung bleibt, mit Alkohol und Chloroform.

Curarin, in Schwefelsäure mit blassvioletter Färbung löslich, gegen Schwefelsäure und chromsaurem Kali um sich ähnlich wie Strychnin verhaltend. Lähmt alle willkürlichen Bewegungen, nicht die Bewegungen des Herzens und des Darmes.

Narcein, wie oben.

Diese übersichtliche Darstellung des Ganges der Untersuchung veranlasst mich, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass man, seltene Ausnahmen abgerechnet, bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht verschiedene unserer Gifte von einander zu trennen hat, sondern dass fast immer nur ein einziges Gift vorkommt. Die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether ist des Pikrotoxins und Cantharidins halber nöthig, und man muss begreiflich wissen, dass hier auch Colchicin und Digitalin in den Äther eingehen. Der Rückstand vom Verdampfen des Aetherauszuges kann entweder Pikrotoxin, oder Colchicin, oder Digitalin, oder Cantharidin enthalten, aber nie werden sich alle vier dieser Gifte vorfinden, oder auch nur drei oder zwei.

Da Morphin nicht mit Sicherheit aus der alkalischen Flüssigkeit in Aether übergeführt werden kann, so ist es zweckmässig, so zu operiren, wie ich es angegeben, abgesehen davon, dass es neben Strychnin vorhanden sein kann (S. 65), und dass die Behandlung der alkalischen Flüssigkeit auch zur Extraction des Narceins erforderlich ist. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen werden Strychnin und Brucin an derselben Stelle auftreten, aber es ist möglich in einem Gemische beider jedes einzelne Alkaloid mit der grössten Sicherheit nachzuweisen. Ausserdem können dieselben in für den Zweck genügender Weise von einander getrennt werden (S. 67). Bei einer Vergiftung mit Opium wird man wohl in den meisten Fällen nur auf Morphin und Narcotin stossen, welche bei der Untersuchung an verschiedenen Stellen auftreten. Sollten, neben Narcotin, Codein und Thebain durch Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen werden, so kann man dieselben auf folgende Weise trennen und nachweisen. Man löst den Alkaloidrückstand, welcher beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibt, in schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt ihn nach dem Filtriren mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Thebain und Narcotin gefällt werden. Der getrocknete Niederschlag muss, wenn Thebain vorhanden ist, beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure, blutroth werden, wenn er aber Narcotin enthält, in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, beim Erwärmen allmälig violette Lösung geben (S. 57). Dem ammoniakalischen Filtrate entzieht Aether das Codein. Der Ver-

dampfungsrückstand des Aethers giebt die für dieses Alkaloid charakteristischen Reactionen (S. 58). Kommt in den Objecten neben Morphin Narcein vor, so geht ein Theil desselben mit dem Morphin in den Amylalkohol ein. Beide Alkaloide lassen sich leicht neben einander nachweisen (S. 117 u. f.), können aber auch durch Ausschütteln ihrer alkalischen Salzlösung mit Chloroform, welcher namentlich das Narcein, vom Morphin nur Spuren aufnimmt, oder durch Behandeln mit Wasser (S. 119) von einander getrennt werden.

Hat man nach unserem Gange der Untersuchung das Gift erst erkannt, so bearbeitet man die mit Aether behandelten Flüssigkeiten noch weiter, um Reste des Giftes zu erhalten, da der Aether viele Alkaloide äusserst schwierig den Flüssigkeiten vollständig entzieht. Auch Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Amylalkohol können mit Vortheil für einige Alkaloide zur Verwendung kommen. So lässt sich z. B. das Strychnin seiner alkalischen Lösung viel leichter durch Benzol, als durch Aether entziehen. Ebenso lassen sich Digitalin und Colchicin aus saurer Lösung leichter durch Chloroform, als durch Aether aufnehmen [1]).

Der Sachverständige ist hiernach begreiflich im Stande, das mitgetheilte Verfahren in speciellen Fällen abzuändern, zu verbessern oder zu vereinfachen. Bei der S. 39 erwähnten Vergiftung mit *Tinct. Colchici*, zog Wittstock den Mageninhalt mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure aus, verdunstete den Auszug bei 30° C. bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung von dem reichlich abgesonderten Fette und verdampfte dann wiederum zur Syrupsconsistenz. Der Rückstand wurde nun in Wasser gelöst, *Magnesia usta* zugesetzt, um das Alkaloid frei zu machen, und dies dann durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb ein Rückstand, der bitter schmeckte, und dessen Lösung in angesäuertem Wasser durch Gerbstoff weiss, durch Platinchlorid gelb, durch Jodtinctur kermesbraun gefällt wurde. Auf ähnliche Weise wurde das Alkaloid aus *Tinct. Colchici* dargestellt.

Wenn unmittelbar ein flüchtiges Alkaloid nachzuweisen ist, kann

---

[1]) In Anbetracht dessen, dass das Lösungsvermögen des Aethers für Alkaloide das allgemeinste ist, und dass dieser auch die Trennung der Alkaloide in einzelne Gruppen viel sicherer ermöglicht, als irgend eine der anderen oben genannten Flüssigkeiten, welche nicht selten, wie z. B. Chloroform, die eine Alkaloidgruppe in höherem Grade mit Alkaloiden einer anderen Gruppe verunreinigen, als dieses bei Anwendung von Aether der Fall ist, scheint mir der letztere immer noch die geeignetste Ausschüttelungsflüssigkeit zu sein, mindestens für einen ersten „orientirenden" Versuch. Dadurch, dass ich bei den einzelnen Alkaloiden deren Löslichkeit in den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeiten erwähnte, wird man übrigens leicht im Stande sein, eventuell das geeignetere Ausschüttelungsmittel zu wählen.

der von Stas empfohlene Weg etwas abgeändert werden. Man zieht mit Weingeist und Weinsäure oder Oxalsäure aus, verdampft den Auszug, filtrirt die rückständige, wässerige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Stoffen und destillirt dieselbe, nachdem sie durch Natronlauge alkalisch gemacht. In dem Destillate befindet sich das Alkaloid. Es kann daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten der Aetherlösung erhalten werden; oder man neutralisirt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft, um zu concentriren, und schüttelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether, um das Alkaloid frei zu machen und in Aether überzuführen. Auf diese Weise wurde das Nicotin von Lehmann bei der Vergiftung mit Tabackssauce (S. 40) abgeschieden, und in meinem Laboratorium ist es so öfters aus einer Cigarre dargestellt worden. Dass man statt des Aethers sich mit vorzüglichem Erfolge auch des Petroleumäthers zur Aufnahme resp. Reinigung des Nicotins und Coniins bedienen kann, habe ich schon oben (S. 110) gesagt.

Auf die Eigenschaft der Thierkohle, Alkaloide aus Lösungen aufzunehmen, haben Graham und Hofmann ein Verfahren gegründet, aus absichtlich mit Strychnin versetztem Biere das Strychnin abzuscheiden. Sie liessen das strychninhaltige Bier zwölf Stunden mit Thierkohle in Berührung, unter häufigem Umrühren, wuschen die Kohle einmal oder zweimal mit Wasser aus, und kochten sie dann eine halbe Stunde mit Weingeist, unter Anwendung einer Vorrichtung, welche die Dämpfe immer wieder verdichtete. Von dem geistigen Auszuge wurde der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit wurde durch Natronlauge alkalisch gemacht, und ihr durch Schütteln mit Aether das Strychnin entzogen. Der Verdampfungsrückstand der Aetherlösung gab die Srychninreaction. Abgesehen davon, dass das Absorptionsvermögen der Kohle für Alkaloide nicht hinreichend erforscht ist, kann ich mir auch keinen Fall denken, wo dies Verfahren den Vorzug vor dem oben angegebenen haben würde.

Für den Fall, dass es sich allein um den Nachweis des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile handeln sollte, versetzt man zweckmässig, nach Dragendorff, das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt und verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Breie. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24stündigem Stehen bei 40° bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volumen Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit, hierauf mit Chloroform auszuführen.

Wenn man das Vorhandensein von Opium darzuthun hat, so kann man zweckmässig auch so operiren, dass eine Lösung von Meconsäuresalz resultirt, in welchem sich die Meconsäure mit grosser Leichtigkeit durch Eisenchlorid erkennen lässt. Man behandelt die Substanzen mit Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft den Auszug, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt von den ausgeschiedenen Stoffen und kocht das Filtrat mit einem Ueberschusse von Magnesia (*Magnesia usta*). Es resultirt eine Lösung von meconsaurem Magnesium. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und giebt eine Lösung von Eisenchlorid hinzu. Es entsteht eine dunkel braunrothe bis blutrothe Färbung, wenn Meconsäure vorhanden[1]). Da die Meconsäure nur im Opium vorkommt, so ist mit der Meconsäure das Opium nachgewiesen. Sehr kleine Mengen von Opium lassen sich auf diesem Wege finden.

Nach Dragendorff soll man zum Nachweis der Meconsäure (und auch des Meconins, eines indifferenten, im Opium enthaltenen Stoffes) auf folgende Weise operiren. Man schüttelt die in gewöhnlicher Weise, durch Extraction der Objecte mit schwefelsäurehaltigem Weingeist u. s. w., erhaltene saure, wässerige Flüssigkeit mit Benzol. Dieses nimmt das Meconin auf, welches mitunter durch Verdunsten seiner Lösung krystallinisch erhalten wird und sich in Schwefelsäure mit grüner, innerhalb 24 bis 48 Stunden in Roth übergehender Farbe auflöst. Die rückständige Flüssigkeit verliert an Amylalkohol geringe Mengen von Meconsäure, welche, nach dem Verdunsten ihrer Lösung in Wasser aufgenommen, an ihrem Verhalten gegen Eisensalze erkannt werden können. Macht man dann die saure wässerige Flüssigkeit alkalisch, so lassen sich ihr eventuell, in oben besprochener Weise, durch Aether, Narcotin, Codein und Thebain, durch Amylalkohol, Morphin und Narcein entziehen.

Wenn unmittelbar Cantharidin nachzuweisen ist, so empfehle ich die folgende, ebenfalls von Dragendorff angegebene und beziehungsweise von Husemann etwas modificirte Methode.

Man trocknet das Object unter Zusatz von *Magnesia usta* ein, extrahirt den gepulverten Rückstand mit Benzol oder Chloroform, übersättigt den darin unlöslichen Theil mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8 bis 10), kocht auf, colirt, und schüttelt, nach dem Abheben der etwa abgeschiedenen Fettschicht, die wässerige Lösung mit Chloroform, in welches das Cantharidin übergeht, aus. Zur weiteren Reinigung des Cantharidins wird dasselbe seiner Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge wieder entzogen, das Chloroform entfernt,

---

[1]) Die Färbung verschwindet beim Erwärmen mit Salzsäure nicht (Unterschied von Essigsäure), auch nicht auf Zusatz von Goldchlorid (Unterschied von Rhodanverbindungen); Zinnchlorür bringt sie zum Verschwinden, Zusatz von etwas Kaliumnitrit ruft sie wieder hervor.

die alkalische Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure sauer gemacht und abermals mit Chloroform geschüttelt. Man erhält so eine reine Lösung des Cantharidins.

Aus stark eiweisshaltigen Stoffen, z. B. aus Blut, Muskelfleisch, Leber, lässt sich nach Dragendorff das Cantharidin auf angegebene Weise nicht quantitativ gewinnen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich manche Proteinstoffe mit dem Cantharidin zu Verbindungen vereinigen, welche erst nach ihrer Zerstörung das Cantharidin an Lösungsmittel abgeben. Will man aus solchen Substanzen das Cantharidin quantitativ gewinnen, so muss man auf folgende Weise verfahren.

Die Substanzen werden, nachdem sie eventuell zerkleinert sind, mit verdünnter Kalilauge (1 : 12 bis 15) in einer Porzellanschale bis zur Herstellung einer völlig homogenen Flüssigkeit (unter Ersetzung des verdampfenden Wassers) gekocht, dann mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übersättigt und nach dem Vermischen mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols einige Zeit gekocht. Man filtrirt siedend heiss ab, lässt erkalten, filtrirt nochmals vom ausgeschiedenen Glaubersalz und verarbeitet das Filtrat, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, wie oben angegeben worden ist.

Untersuchung auf metallische Gifte.

Von den Metallen, deren Aufsuchung Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden kann, ist vor allen das Arsen zu nennen [1]). Die weisse Farbe des weissen Arseniks (des Arsenigsäure-anhydrids, der sogenannten arsenigen Säure), die Geruchlosigkeit und die fast völlige Geschmacklosigkeit desselben, die Leichtigkeit, mit welcher derselbe, als ein noch nicht ganz verdrängtes Rattengift, in die Hände des Publicums gelangt, und zwar im gepulverten Zustande, sind Ursache, dass nicht allein unabsichtliche Vergiftungen damit, durch Verwechselung mit anderen weissen Pulvern, noch immer vorkommen, sondern dass er auch oft genug zum Giftmorde und zu Selbstvergiftungen benutzt wird. Früher, als man den Phosphor noch nicht als Rattengift erkannt hatte, waren Vergiftungen mit weissem Arsenik durch Verwechselung sehr häufig. Dem Publikum nicht minder leicht zugänglich, als der weisse Arsenik, ist das metallische Arsen, das Cobaltum der Officinen, welches unter dem Namen Fliegenstein (Mückenstein) verkauft wird. Es kann, wie die arsenige Säure, zu Vergiftungen dienen, schon deshalb, weil es stets arsenige Säure enthält, und hat in der That nicht selten dazu gedient (Seite 7, Anmerkung). Ungeachtet zahlreicher Verbote werden arsenhaltige Präparate (Scheel'sches Grün, Schweinfurter Grün u. a. m.) zum Färben der mannigfaltigsten Gegenstände verwendet und diese trotz aller Warnungen vom Publicum gekauft [2]). Auch die rothen und blauen Anilinfarben, welche zum Färben

---

[1]) Siehe Anmerkung auf Seite 11.

[2]) Es ist sehr zu beklagen, dass wir noch immer ein Gesetz entbehren, welches die Verwendung giftiger Farben für ganz Deutschland nach jeder Richtung regulirt. Unter dem 1. Mai 1882 wurde auf Grund des §. 5 des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, eine kaiserliche Verordnung nachstehenden Inhalts publicirt, die mit dem 1. April 1883 in Kraft treten sollte.

> §. 1. Giftige Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, nicht verwendet werden. Giftige Farben im Sinne dieser Verordnung sind alle diejenigen

*

von Tapeten, Bekleidungsgegenständen aller Art u. s. w. dienen und meistens nur aus den Rückständen der Anilinfabrication bestehen, sind in der Regel stark arsenhaltig; und ebenso enthält das als Färbemittel

---

Farbstoffe und Zubereitungen, welche Antimon (Spiessglanz), Arsenik, Baryum, ausgenommen Schwerspath (schwefelsauren Baryt), Blei, Chrom, ausgenommen reines Chromoxyd, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, ausgenommen Zinnober, Zink, Zinn, Gummigutti, Pikrinsäure enthalten.

§. 2. Die Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkaufe bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln in Umhüllungen, welche mit giftiger Farbe (§. 1) gefärbt sind, sowie in Gefässen, welche unter Verwendung giftiger Farbe (§. 1) derart hergestellt sind, dass ein Uebergang des Giftstoffes in den Inhalt des Gefässes stattfinden kann, ist verboten.

§. 3. Die Verwendung der im §. 1 bezeichneten giftigen Farben, mit Ausnahme von Zinkweiss und Chromgelb (chromsaures Blei), in Firniss oder Oelfarbe, zur Herstellung von Spielwaaren ist verboten.

§. 4. Die Verwendung der mit Arsenik dargestellten Farben zur Herstellung von Tapeten, imgleichen der mit Arsenik dargestellten Kupferfarben und der solche Farben enthaltenden Stoffe zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen ist verboten.

§. 5. Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungs- und Genussmitteln, welche den Vorschriften der §§. 1, 2 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, sowie von Spielwaaren, Tapeten und Bekleidungsgegenständen, welche den Vorschriften der §§. 3, 4 zuwider hergestellt sind, ist verboten.

Leider sind jedoch gemäss einer späteren, auf Veranlassung des Reichstags und in Wahrung industrieller Interessen getroffenen kaiserlichen Verfügung vom 5. April 1883 die §§. 2 und 3 nicht in Kraft getreten, so dass es nach wie vor an einer reichsgesetzlichen Handhabe gebricht, um der Verwendung giftiger Farben zur Herstellung von Spielwaaren, welche als nahezu ebenso gefährlich bezeichnet werden darf, als diejenige zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, entgegenzutreten. Ein allgemeines Verbot der Darstellung giftiger Farben ist begreiflich mit Rücksicht auf die Farbenindustrie und die damit zusammenhängenden Industriezweige, namentlich die Tapetenfabrication und die Färberei, welche dadurch erheblich geschädigt, ja ruinirt werden würden, nicht ausführbar. — Tapeten und Rouleaux in Schweinfurter Grün kommen in hiesiger Gegend nur noch selten vor, dafür haben aber noch immer in jedem Winter die mit der so giftigen Farbe angestrichenen Ballkleider und Kopfputze brillirt. Angestrichen, sage ich, denn man kann bekanntlich mit der unlöslichen Farbe nicht färben; die Farbe wird, mit Eiweisslösung angerührt, aufgestrichen, dann dämpft man den Stoff, um das Eiweiss gerinnen zu machen und dadurch die Farbe zu befestigen. Beim Falten, Biegen, Reiben löst sich die Farbe ab, also beim Verarbeiten des Stoffes und beim Tragen. Man muss sich wundern, dass sich Näherinnen dazu verstehen, solche Stoffe zu verarbeiten. Und was wird später daraus? Puppenkleider! Eine Vergiftung durch das Schweinfurter Grün eines Tuschkastens ist hier vor einigen Jahren vorgekommen; ebenso eine Vergiftung durch das grüne Brett, auf welchem ein Schäfchen stand. Zwei Kinder, denen das Schäfchen als Weihnachtsgeschenk gegeben war, verloren das Leben durch das Geschenk.

so beliebt gewordene Fuchsin (Rosanilin, Anilinroth) fast immer Arsen[1]). Verbindungen anderer Metalle dienen weit seltener dem Verbrechen des Giftmordes; häufiger kommen Vergiftungen damit aus Unvorsichtigkeit oder Verwechselung vor und selbst mit solchen Präparaten, von denen man meinen sollte, dass der metallische Geschmack eine Verwechselung unmöglich mache. Flüssigkeiten, die man unschuldig glaubt, werden oft so hastig verschluckt, dass die Verwechselung zu spät klar wird. Zu Selbstvergiftungen finden oft Metallverbindungen Anwendung, welche man Anderen gar nicht beibringen könnte.

---

[1]) Namentlich sind es rothe und grüne Tapeten, sowie die rothbraunen Sammettapeten, welche ansehnliche Mengen von Arsen enthalten. Sell untersuchte eine Tapete, die auf rothem Grunde ein in Gold und brauner Farbe sehr ansprechend ausgeführtes Muster zeigte. Die rothe Farbe war ein Gemenge von Corallin und Fuchsin, auf 1 □m 0·067 metallisches Arsen enthaltend: das macht auf ein Zimmer von 80 □m Wandfläche 5·36 g Arsen oder 9·64 g arsenige Säure!! — Das meiste Fuchsin wird noch immer nach dem Arsensäureverfahren dargestellt, wodurch sich sein Gehalt an Arsensäure und arseniger Säure erklärt. Rieckher fand vor Jahren in zwei Sorten 1·3 resp. 2·0 Proc. arseniger Säure und 4·1 resp. 8·1 Proc. Arsensäure. So grosse Mengen von Arsen dürften übrigens selbst in geringen Sorten des Farbstoffes jetzt kaum mehr vorkommen. Nach Husemann soll die ausserordentliche Giftigkeit des arsenhaltigen Fuchsin in keinem Verhältnisse zu seinem Arsengehalte stehen; es scheint so, als ob das an und für sich in kleinen Dosen nicht giftige, wenn auch durchaus nicht ganz unschädliche Fuchsin die giftigen Eigenschaften des Arsens steigere. Fuchsin ist ein beliebtes Mittel zum Färben von Wein, Liqueuren, Fruchtsäften; auch Wurst (Mettwurst, Cervelatwurst, Schlackwurst) ist hier und da damit gefärbt vorgekommen. Solche Wurst ist ansehnlicher und verändert ihre Farbe auf der Schnittfläche nicht, was bekanntlich bei der nur durch den Blutfarbstoff gefärbten Wurst der Fall ist. Behandelt man mit Fuchsin gefärbte Wurst mit siedendem Weingeist, so erhält man eine durch den Anilinfarbstoff roth gefärbte Flüssigkeit, während die nicht mit Fuchsin gefärbte Wurst an siedenden Weingeist keinen rothen Farbstoff abgiebt. Der Blutfarbstoff löst sich nämlich in siedendem Weingeist nicht unzersetzt auf. Glücklicher Weise ist die Ausgiebigkeit des Farbstoffs eine so weitgehende, dass die Gefahr einer Vergiftung in Folge des Genusses von damit gefärbten Getränken und Esswaaren nicht eben gross genannt werden kann. Dagegen sind in dem letzten Decennium von elsässer und englischen Fabriken mit neu violetter Anilinfarbe grundirte und meistens mit weissen, braungelben oder rothbraunen Mustern bedruckte Baumwollenzeuge und Battiste in den Handel gebracht worden, deren Benutzung zu Putz- und Kleidungsgegenständen zu chronischen Vergiftungen Veranlassung gegeben hat. Bei Herstellung dieser Fabricate bediente man sich als Fixirmittel statt des kostspieligeren Eiweiss einer Mischung von essigsaurem Aluminium, Glycerin und arseniger Säure. Es sind derartige Gewebe vorgekommen, welche im Meter 2 bis 3 g! arseniger Säure als arsenigsaure Thonerde enthielten und schon durch einfaches Einlegen in Wasser an dieses leicht eine beträchtliche Menge des giftigen Salzes abtraten. Auch in einem Futterstoffe von schwarzer Farbe, welcher vermuthlich auf gleiche Weise gebeizt wurde, hat Sell reichliche Mengen von Arsen gefunden.

Man lese die Lehrbücher oder Handbücher der Toxicologie (Giftlehre) oder der gerichtlichen Medicin nach, z. B. Hasselt, Casper-Liman, um es gerechtfertigt zu finden, dass in dem Folgenden, neben Arsen, auf Antimon, Baryum, Blei, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn Rücksicht genommen ist, und auch aus meiner Praxis kann ich Gründe für manche dieser Metalle geltend machen. Man denke daran, dass Speisen und Erbrochenes Gegenstände einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht allein dann werden, wenn absichtlich vollzogene oder durch Verwechselung oder Nachlässigkeit herbeigeführte Vergiftungen mit dem Tode endeten, sondern auch dann, wenn der Tod nicht eintrat. Man vergesse ferner nicht, dass die Nachweisung der fraglichen Metalle bei polizeilich-chemischen Untersuchungen vorkommt. Endlich ist zu beachten, dass man bei einer Untersuchung kleine Mengen von manchen der genannten Metalle, zum Beispiel Kupfer, Zinn, finden kann, auch wenn eine Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle nicht stattgefunden hat (S. 6).

Mehrere Quecksilberpräparate, so Quecksilbersublimat, Quecksilberoxyd, weisser Präcipitat, erleiden technische Anwendung, sind also Gewerbetreibenden zugänglich; Vergiftungen und Selbstvergiftungen damit sind vorgekommen. In Holland vergiftete sogar ein Vater sein Kind, dessen Leben versichert war, mit Calomel. — Bleiweiss, Bleizucker sind vielfach benutzte Bleipräparate[1]). Vor einigen Jahren hatte ein Bäckergeselle dem Mehle Bleiweiss beigemischt, um dem Meister einen Schabernack zu spielen. Das Brot war natürlich schwarz (von Schwefelblei), dicht, schwer, ganz ungeniessbar. Durch schlechte Bleiglasur können Speisen bleihaltig werden. Schnupftabak in Bleifolie verpackt, wird bleihaltig. Cayennepfeffer hat man mit Mennige vermischt, um der Farbe willen. — Vergiftung durch Kupfervitriol hat im Braunschweigischen stattgefunden; das Salz war anhaltend als Abortivmittel angewandt. Dem Brotteige soll Kupfervitriol zugesetzt werden, um besseres Brot daraus zu erzielen. Speisen können in kupfernen Gefässen kupferhaltig werden; man kocht selbst Essig absichtlich in Kupfer, um damit Gurken und Bohnen, für Mixed-Pickles, eine schön grüne Farbe zu geben. Neben Arsen wird bei einer gerichtlichen Untersuchung zugleich Kupfer gefunden werden, wenn das Arsenpräparat Schweinfurter Grün war. — Zinnpräparate werden in der Färberei angewandt, und verzinnte Gefässe machen Speisen leicht zinnhaltig (S. 6). — Durch Gefässe von Zink oder verzinkte Gefässe

---

[1]) In Braunschweig wurden vor etwa 10 Jahren auf Leinwand gedruckte, sogenannte unzerreissbare Bilderbücher für Kinder verkauft, deren Blätter mit einem Ueberzuge von Bleiweiss versehen waren. Nachdem das Ober-Sanitätscollegium vor dem Ankaufe derselben gewarnt hatte, zog der Fabrikant dieselben zurück und substituirte andere, unschädliche, mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) überzogene.

kann Zink in Speisen kommen. Zinkweiss wird jetzt häufig anstatt des Bleiweisses benutzt; Zinkvitriol kann mit Bittersalz verwechselt werden[1]. — Eine absichtliche Vergiftung durch das höchst ätzende rothe chromsaure Kalium ist bekannt geworden; auch eine Vergiftung durch Butterbrot, das dem Staube des Salzes ausgesetzt war, hat stattgefunden; von einer Vergiftung durch chromsaures Blei ist erst kürzlich berichtet worden. — Brechweinstein ist mit Weinstein verwechselt worden, und bei vermutheten Vergiftungen wird Brechweinstein wohl als Brechmittel gegeben[2].

In der folgenden Anleitung zur Ermittelung der metallischen Gifte soll der Fall vorausgesetzt werden, dass das Gift in Speisen, Erbrochenem, Mageninhalt u. s. w. aufzusuchen ist, dass es also mit organischen Stoffen gemengt ist. Das einfachere Verfahren in anderen Fällen ergiebt sich dem sachverständigen Chemiker von selber. Gleichgültig ist es, ob die Untersuchung unmittelbar auf das eine oder andere dieser Gifte, oder auf diese Gifte im Allgemeinen gerichtet sein soll, und ob der Untersuchung auf Metallgifte die Untersuchung auf giftige Alkaloide, Blausäure, Phosphor vorausging. In dem letzteren Falle kommen alle Rückstände von der früheren Untersuchung zur Verwendung[3].

Es ist früher, Seite 10, gesagt worden, dass der chemischen Untersuchung die genaue Durchsuchung der Substanzen vorangehe, dass man namentlich nach Körnchen weissen Arseniks oder Fliegensteins zu suchen habe. Wie, ist a. a. O. beschrieben. Hat wirklich eine Vergiftung mit diesen Giften stattgefunden, so finden sich solche Körnchen in der Regel, denn Lösungen von weissem Arsenik oder von löslichen Arsenigsäure-Salzen kommen selten vor.

Dass die Körnchen weisser Arsenik resp. Fliegenstein sind, muss nun constatirt werden, und nichts ist leichter als das. Angenommen, es seien weisse Körnchen gefunden worden.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, welche die in Fig. 3 (a. f. S.)

---

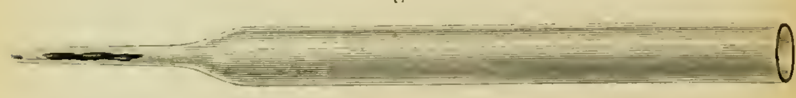
[1] Tollens hat in Gummispielwaaren, in Thieren, Puppen, Bällen, reichliche Mengen von Zinkoxyd (bis zu 60 Proc.) gefunden.

[2] Als Fixationsmittel für Anilinfarbstoffe und zugleich zur Schönung des Farbtons wird gegenwärtig in der Baumwollenfärberei neben der Gerbsäure in umfangreichem Maasstabe Brechweinstein angewendet. Die Mehrzahl der besseren, in gewissem Grade echt gefärbten, mit Anilinfarbstoffen tingirten Baumwollenwaaren, namentlich aber Strumpfwaaren und Tricots, sind deshalb zur Zeit antimonhaltig. Die Mengen der in den meisten derartigen Geweben enthaltenen, in Wasser löslichen Antimonverbindungen sind aber nur minimale, nicht oder kaum quantitativ bestimmbare (Bischoff).

[3] Ausgeschlossen sind natürlich, wenn irgend angänglich, die bei der Prüfung auf Phosphorigesäure (s. oben S. 25 und Anm. 1 auf S. 26) sich ergebenden.

gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt dann ebenfalls in diesen engeren Theil, ziemlich dicht über das Körnchen, einen zarten Längssplitter gut ausgeglühter Kohle, den man mit einem scharfen Federmesser von einer Kante der Kohle abgeschnitten hat.

Fig. 3.



Hierauf erhitzt man, durch eine sehr kleine Flamme einer Spirituslampe oder eines Gasbrenners, den Kohlensplitter zum Glühen, wobei man die Glasröhre fast horizontal hält, und hebt dann, sobald der Splitter völlig glüht, die Oeffnung der Röhre immer höher, so dass die Röhre eine immer mehr schräge Richtung erhält und dadurch die Stelle, wo das Körnchen liegt, ebenfalls in die Flamme gelangt. War das Körnchen arsenige Säure, so verdampft es; aus dem Dampfe scheidet sich, beim Durchgange durch die glühende Kohle, das Arsen aus,

Fig. 4.



und dies legt sich, wie aus Fig. 4 zu ersehen, als schwarzer oder braunschwarzer glänzender Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an.

Erhitzt man diesen Anflug von metallischem Arsen, so verdampft er, wird oxydirt und giebt in dem weiten Theile der Röhre ein Subli-

Fig. 5.



mat von kleinen, glänzenden Krystallen der arsenigen Säure (Fig. 5), welche mittelst der Loupe oder mittelst des Mikroskops als Octaeder zu erkennen sind.

Bricht man den engeren Theil der Glasröhre hinter dem Metallspiegel ab [1]) und erhitzt man die Stelle, wo sich der Spiegel befindet

---

[1]) Man ritzt dazu das Glas mit einer der zarten Feilen, welche die Gestalt einer Klinge haben, flach und sehr dünn sind, oder ritzt es mit einem Diamanten. Dreikantige Feilen sind viel zu roh und grob für den Zweck. Das Ritzen muss mit leichter Hand geschehen, das Glas darf dabei nicht zerbrochen, nicht zerdrückt werden. Die Feile wird benetzt.

in einer sehr kleinen Spiritusflamme, wobei man die Röhre nur wenig geneigt, das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält, so zeigt sich da, wo der Arsendampf in die Flamme tritt, eine bläulich weisse Färbung der Flamme, und es ist der charakteristische knoblauchartige Arsengeruch sehr deutlich wahrzunehmen, wenn man die Röhre schnell unter die Nase bringt.

Der gelungene Reductionsversuch, der Geruch des verdampfenden Arsenspiegels, die Verwandlung desselben in ein weisses krystallisirtes Sublimat sind hinreichend, um zu beweisen, dass das dem Versuche unterworfene weisse Körnchen aus arseniger Säure bestand.

Hat man mehrere Körnchen der arsenigen Säure gesammelt, so macht man vor Allem noch einen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel als *Corpus delicti* zu den Acten liefern zu können; die übrigen Körnchen benutzt man zu anderen Versuchen.

Man bringt ein Körnchen in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet ein wenig wasserfreies essigsaures Kalium oder Natrium darauf und erhitzt, um das durch den Geruch nicht zu verkennende Alkarsin (Kakodyl) zu bilden.

Man prüft eine heiss bereitete wässerige Lösung der in einer kleinen Reibschale von Achat zerriebenen Körnchen mit salpetersaurem Silber, indem man der Lösung einige Tropfen der Silberlösung zusetzt und dann äusserst vorsichtig, mit einem dünnen Glasstabe, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nach und nach zugiebt, wodurch der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber entsteht.

Man giebt zu der, mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens starkes, frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Ein anderes Körnchen löst man unter Zusatz von Salzsäure in Wasser auf und erwärmt einen Theil der Lösung mit einem Streifchen vollkommen blanken Kupferblechs oder mit einem Stückchen ebensolchen Kupferdrahtes im Wasserbade; es bildet sich auf dem Kupfer ein eisengrauer, metallischer Ueberzug von Arsenkupfer, welcher sich, wenn er dicker wird, in Form schwarzer Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagene Kupferstreifchen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässerigem Ammoniak, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich als kleine schwarze Flitterchen ab. Den Rest der Lösung erwärmt man sehr gelinde mit einer stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür; die Flüssigkeit färbt sich in Folge der Abscheidung von metallischem (zinnhaltigem) Arsen braun und scheidet dann ebenso gefärbte Flocken aus, welche sich in der Ruhe in Gestalt eines schwarzen Pulvers zu Boden senken.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure in einem Porzellanschälchen, verjagt den Ueberschuss der Salpetersäure, setzt dann einige Tropfen Silberlösung und hierauf

vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber entstehen zu lassen.

Man oxydirt ein Körnchen auf gleiche Weise zu Arsensäure, übersättigt die Lösung stark mit Ammoniakflüssigkeit und giebt eine salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurem Magnesium hinzu (S. 19), um den krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium zu erzeugen.

Man verwendet ein Körnchen zur Bildung von Arsenwasserstoffgas auf die Weise, wie es unten gelehrt werden wird.

Sind dunkle Körnchen oder Flittern gefunden, so erweisen sie sich als Fliegenstein durch folgendes Verhalten. Sie geben, in der Glasröhre (Fig. 3) für sich erhitzt, einen Arsenspiegel. — Sie verbreiten auf glühender Kohle den knoblauchartigen Arsengeruch. — Sie geben, mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, nach vollständig erfolgter Auflösung, eine Lösung von Arsensäure, bei unvollständiger Auflösung eine Lösung von arseniger Säure. Diese Lösungen prüft man, wie die entsprechenden Lösungen der Körnchen der arsenigen Säure, mit Silbersalz und Magnesiumsalz, wenn man zu Arsensäure oxydirt hat; mit Silbersalz und Schwefelwasserstoff, wenn man zu arseniger Säure oxydirt hat.

Ist nun auch durch das Auffinden von weissem Arsenik oder Fliegenstein in fester Form eine Arsenvergiftung schon erwiesen, die Substanzen werden doch noch weiter behandelt, schon um ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Giftes zu erhalten, und dass eine weitere Untersuchung stattfinden muss, wenn die fraglichen Gifte in fester Form nicht gefunden werden, versteht sich von selbst. Man vergesse auch nicht, dass Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt, Harn, Organe (Leber, Nieren, Milz) getrennt zu untersuchen sind (Seite 2), und dass nicht in allen weisser Arsenik oder Fliegenstein in fester Form sich finden können.

Die erste Operation ist die Zerstörung der organischen Stoffe und Lösung der Gesammtmenge der vorhandenen Metalle.

Man giebt die zu untersuchenden Substanzen, nachdem dieselben, wenn dies nöthig, auf passende Weise zerkleinert worden sind und dies nicht schon früher geschehen ist, in eine Porzellanschale (von echtem Porzellan), fügt reichlich mässig starke Salzsäure [1]) (vom spec.

---

[1]) Weitaus die meiste Salzsäure, welche als chemisch rein in den Handel gebracht und in den Preisverzeichnissen als *purissimum* geführt wird, ja sogar die, welche man darin ausdrücklich als arsenfrei bezeichnet, ist dieses in der Regel nur im Sinne der *Pharmacopoea Germanica ed. alt.*, enthält noch, bei Anwendung genügender Mengen, deutlich nachweisbare Mengen von Arsen und darf zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen, namentlich aber zum Zwecke der Zerstörung der organischen Substanzen, wozu sie häufig pfundweise erforderlich ist, nicht benutzt werden. Die Beschaffung eines den höchsten Anforderungen an Reinheit genügenden Präparates ist

Gew. 1·104 bis 1·12) hinzu und, erforderlichen Falls, so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Sind

---

nicht gerade leicht. Es wurde früher angenommen, dass es möglich sei, Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1·10 bis 1·12 durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff völlig zu desarseniren und dementsprechend in diesem Werkchen empfohlen, die eventuell auf jenes specifische Gewicht verdünnte Säure mit dem (gewaschenen) Gase zu sättigen, dann an einem mässig warmen Orte 24 Stunden stehen zu lassen, hierauf zu filtriren oder zu decantiren, von Neuem mit dem Gase zu behandeln u. s. f. Auf diese Weise, so glaubte man, werde die Säure schliesslich von jeder erkennbaren Menge Arsen befreit. Versuche, die schon gelegentlich der Bearbeitung der vorigen Auflage dieses Werkchens auf meine Veranlassung von Pauly angestellt und die neuerdings zum Ueberfluss von Herrn Reuss, mit gleichem Resultate, wiederholt wurden, haben aber dargethan, dass eine Salzsäure von dem specifischen Gewichte 1·10 bis 1·12 auf dem in Rede stehenden Wege nicht absolut frei von Arsen wird, offenbar, weil Schwefelarsen in Salzsäure nicht völlig unlöslich ist. 500 cbcm einer solchen Säure z. B., die volle sechs Monate, während welcher sie öfter filtrirt wurde, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, an einem mässig warmen Orte gestanden hätte, gaben noch, nachdem sie zuvor auf unten zu erörternde Weise eingedampft waren, mit voller Sicherheit, mittelst des Marsh'schen Apparates, sehr kleine Mengen von Arsen zu erkennen. Von befreundeter collegialischer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass Schwefelarsen in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten spurenweise löslich sei, habe ich bei den zuletzt vorgenommenen Versuchen den Stöpsel des Gefässes, worin die mit dem Gase gesättigte Säure lauwarm gestanden hatte, schliesslich geöffnet und die Säure erst dann filtrirt, wenn sie eben noch deutlich nach Schwefelwasserstoff roch, ohne dass ich aber bei Prüfung solcher Säure auch nur eine Abnahme des Arsengehaltes gegenüber der unter Nichtberücksichtigung der behaupteten Löslichkeit des Schwefelarsens in Schwefelwasserstoff damit behandelten Säure constatiren konnte. Auch Dragendorff ist es nicht gelungen, aus einer Salzsäure von dem angegebenen specifischen Gewichte durch Schwefelwasserstoff das Arsen völlig zu beseitigen, wie mir derselbe vor längerer Zeit brieflich mitgetheilt hat. Besser gelang mir die Entfernung des Arsen bei Anwendung einer Salzsäure von einem geringeren specifischen Gewichte. Als eine Säure von dem specifischen Gewichte 1·09 acht Wochen an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, konnte in dem Verdunstungsrückstande von 500 cbcm derselben kein Arsen mehr nachgewiesen werden, aber 1000 cbcm liessen noch eine, wenn auch nur ganz minimale Menge desselben erkennen. Man sollte bei der Nichtflüchtigkeit der Arsensäure annehmen, dass es ein Leichtes sein müsste, jede Salzsäure, welche arsenige Säure enthält, durch Destillation, nach der Oxydation der letzteren zu Arsensäure, zu desarseniren. Dem ist aber nicht so, weil nämlich dabei stets eine Rückbildung von Chlorarsen eintritt ($H_3AsO_4 + 5HCl$ geben $AsCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$), die um so weiter geht, je concentrirter die Salzsäure ist, worauf schon von mehreren Seiten, zuletzt, wenn ich recht unterrichtet bin, von J. Mayrhofer (vergl. dessen Aufsatz: „Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure" in Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 158, S. 326) aufmerksam gemacht ist. Diese Rückbildung von Chlorarsen scheint selbst dann nicht immer ausgeschlossen zu sein, wenn man dafür Sorge trägt, dass sich während der Destillation in der Säure unausgesetzt

die zu untersuchenden Massen verdünnt, so macht man sie, ehe man Salzsäure zugiebt, so z. B. bei Harn, Galle, Blut, mit reinem kohlen-

---

Chlor entwickelt, also die Möglichkeit zur Rückbildung von Arsensäure gegeben ist. Nachdem schon vor Jahren Pauly in meinem Laboratorium vergeblich versucht hatte, die Salzsäure durch Destillation unter fortwährendem Zufügen geringer Mengen einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorat — mittelst eines Hahntrichters — völlig von Arsen zu befreien, habe ich neuerdings wieder, angeregt durch eine Publication von Bensemann (Repertorium für analytische Chemie 1883, S. 35), wonach derselbe dadurch, „dass er die Säure nach dem Verdünnen bis zu dem specifischen Gewichte 1·12 mit etwas Kaliumchlorat erwärmte und sie dann der Destillation unterwarf", eine (bis zu welchem Grade?) arsenfreie Säure gewonnen haben will, unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Methode prüfen lassen, ohne aber dabei immer zu dem gewünschten Resultate gelangt zu sein, in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von R. Fresenius („Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedhitze", Zeitschr. für analytische Chemie I, 448).

Vollkommen sicher und ausnehmend leicht gelingt die Darstellung einer arsenfreien Salzsäure nach Versuchen, die jüngst auf Veranlassung von Beckurts angestellt wurden, durch fractionirte Destillation der arsenhaltigen Säure unter Zusatz von Eisenchlorür, wobei das Arsen, gleichgültig, in welcher Oxydationsstufe es in der Säure enthalten ist, rasch und vollständig und um so leichter, je concentrirter diese ist, in die ersten Antheile des Destillates als Trichlorid übergeht, ein Verhalten, welches E. Fischer (Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft, Band XIII, 1778) zur analytischen Scheidung und Bestimmung des Arsens mit Erfolg benutzt hat. Zu dem Zwecke versetzt man die zu reinigende, mindestens 30procentige Säure mit einer frisch bereiteten Auflösung von Eisendraht in Salzsäure und destillirt, wobei man nur die etwa nach den ersten 30 Procent übergehenden 60 Procent als rein auffängt. Nimmt man die Destillation unter Zusatz von etwas Eisendraht vor, so gehen kaum mehr als Spuren von Eisenchlorid in das Destillat über, die der Verwendung desselben für die in Betracht kommenden Zwecke nicht im Wege stehen. Ebenso gelingt die Desarsenirung durch einmalige fractionirte Destillation einer vorher mit Schwefelwasserstoff behandelten, nach einigem Stehen filtrirten und noch etwas von dem Gase enthaltenden Säure von dem specifischen Gewicht 1·104 auch ohne Zusatz von Eisenchlorür. Auf diesem Wege wird in der bekannten chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin (S. O. Schlesische Strasse 16/19) nach gütigen Mittheilungen des Herrn Dr. Bannow an mich aus roher, eisenhaltiger Säure sofort eine Salzsäure (zu dem billigen Preise von 25 Mk. pro 50 kg) dargestellt, welche wohl in der Mehrzahl der Fälle als genügend arsenfrei angesehen werden darf, da zwei Liter derselben, auf die unten zu erörternde Weise geprüft, kein Arsen mehr erkennen lassen. In die zu reinigende Säure wird, nachdem sie zunächst auf das angegebene specifische Gewicht verdünnt ist, bei gewöhnlicher Temperatur unter stetem Bewegen der Flüssigkeit so lange (nicht länger! worauf man Werth legt) Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sie eben nach diesem riecht, dann längere Zeit stehen gelassen, eventuell nochmals mit dem Gase behandelt, wieder stehen gelassen, bis sie sich geklärt hat, hierauf sorgfältig filtrirt und schliesslich die völlig klare und, um Rückoxydation des Eisenoxydulsalzes und in Folge dessen Uebergang von Eisenchlorid in das Destillat zu verhin-

saurem Natrium neutral oder schwach alkalisch (Seite 105, Anmerkung 3) und verjagt das Wasser, so weit es erforderlich, durch Ver-

---

dern, noch nach dem Gase riechende Säure fractionirt destillirt, wobei etwa die ersten 40 Procent und die letzten 10 Procent beseitigt werden. Wie gesagt, lässt sich so aus roher, stark arsen- und eisenhaltiger Säure sofort eine reine Säure darstellen, ja es scheint nach den Erfahrungen des Herrn Dr. Bannow, die ich bislang nur bestätigen konnte, nicht etwa das aus dem Eisenchlorid der Säure bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff sich bildende Eisenchlorür allein die Entfernung des Arsens zu begünstigen, vielmehr die rohe Säure (spec. Gew. 1·104) schon nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, vor der Destillation, frei von Arsen zu sein — auffallender Weise, da wir uns bisher vergeblich bemüht haben, aus einer arsenhaltigen, aber im Uebrigen reinen Salzsäure von jenem specifischen Gewichte durch Schwefelwasserstoff allein das Arsen zu beseitigen!! Sollten die Verunreinigungen, etwa das Eisenchlorid der rohen Säure die Desarsenirung mittelst Schwefelwasserstoffs allein ermöglichen oder gar den Nachweis des Arsens verhindern? Letztere Annahme, welche schon von vornherein unwahrscheinlich ist, scheint völlig unstatthaft zu sein, denn bei einem Versuche, wo von 1·5 Litern einer rohen, mit Schwefelwasserstoff behandelten und (bei Prüfung von 2 Litern) als arsenfrei befundenen Säure nach Zusatz von Eisenchlorür 500 cbcm abdestillirt wurden, fand sich keine Spur von Arsen. Versuche, das Arsen der Säure durch Behandlung mit Eisendraht, durch den sich entwickelnden Wasserstoff, als Arsenwasserstoff zu entfernen, haben den gewünschten Erfolg nicht gehabt. Als z. B. 3·5 Liter einer rohen Salzsäure (specifisches Gewicht 1·104) 12 Stunden mit Eisendraht gestanden hatten, wobei etwa 20 g des letzteren in Lösung gegangen waren, dann der Destillation unterworfen wurden, konnte in dem nach Zusatz von Kaliumchlorat resultirenden Verdampfungsrückstande der ersten 500 cbcm des Destillates mit Leichtigkeit Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates nachgewiesen werden, ja in den folgenden Antheilen des Destillates waren noch grössere Mengen der Verunreinigung enthalten!!

Die sonst noch zur Befreiung der Säure von Arsen vorgeschlagenen Methoden sind unzulängliche und auch aus anderen Gründen nicht zu empfehlen. So z. B. das Bettendorff'sche Verfahren mittelst Zinnchlorür, welches, wenn es auch das Arsen ziemlich entfernt, etwas Zinnchlorid in die destillirte Säure hineinschafft. Auch die auf der Reinsch'schen Reaction (S. 141) beruhende, von Hager empfohlene Reinigung, durch Digestion mit Kupferstreifen, ist nichts werth, da bei der Destillation eine kupferhaltige Säure gewonnen wird.

Die Frage, wann eine Salzsäure oder irgend ein anderes Reagens als für die Zwecke gerichtlich-chemischer Untersuchungen genügend rein angesehen werden darf, kann nur von Fall zu Fall beantwortet werden. Die Reinheit der Reagentien ist, was ich schon in der letzten Auflage dieses Werkchens an entsprechender Stelle glaubte betonen zu sollen, begreiflich nur ein relativer Begriff, und man darf dreist behaupten, dass es für den Chemiker viel leichter ist, Spuren von Arsen zu finden, als die Abwesenheit kleinster Mengen desselben mit absoluter Sicherheit festzustellen. Fleck, der sich kürzlich in einem sehr beachtenswerthen Aufsatze („Ueber den Nachweis von Arsenik in Gebrauchsgegenständen", Repertorium d. analyt. Chem. III, 17) ausführlicher über den Gegenstand verbreitete, hat ganz Recht, wenn er sagt,

dampfen. Die Schale wird nunmehr auf ein Wasserbad oder Dampfbad gestellt und dem sauren Inhalte sogleich etwas chlorsaures Kalium

---

dass die Möglichkeit des richtigen Nachweises von Arsen mit der Menge des verbrauchten Untersuchungsobjectes, die Möglichkeit des falschen Nachweises mit der Menge der verbrauchten Reagentien wächst. Oft kann man in 100 g der Salzsäure kein Arsen mehr nachweisen, während dies in ½ kg oder 1 kg mit Leichtigkeit gelingt. Diese Erwägungen und Thatsachen fallen namentlich dann, wenn es sich um den Nachweis von Spuren von Arsen handelt, sehr bedeutend in die Wagschale, und sie führen zu der Verpflichtung, bei der Prüfung von Objecten auf Arsen nicht nur bestimmte Mengen der letzteren, sondern auch abgewogene oder abgemessene Mengen der Reagentien zu verwenden, und zwar von diesen höchstens so viel, als bei vorhergehender Prüfung, mittelst derselben Methode, sich als arsenfrei erwiesen hatten. Nur wenn die Abwesenheit von Arsen in derjenigen Menge von Reagentien, welche bei der Untersuchung der Objecte zur Verwendung kommt, auf Grund eines analogen „blinden" Versuches mit voller Bestimmtheit dargethan ist, darf man eventuell den Nachweis für die Anwesenheit desselben in den Prüfungsobjecten als sicher erbracht ansehen. Dieselbe Regel gilt natürlich auch für alle anderen giftigen Metalle, die als Verunreinigungen in Reagentien vorkommen können. — Für Norwegen sind neuerdings von L. Schmelck in Christiania Vorschläge zu einem „Reglement für die chemische Controle über arsenhaltige Gegenstände" ausgearbeitet worden, die unter Anderem genau vorschreiben, welche Mengen der zu dem Zwecke zu verwendenden Reagentien und wie diese auf Arsen zu prüfen sind („Die Controle über die arsenhaltigen Gegenstände," Repert. für analytische Chemie III, 321). Diejenigen, welche gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen haben, sollten, um oft recht unliebsame Verzögerungen zu vermeiden, gehalten sein, die erforderlichen Reagentien in genügender Menge und Reinheit vorräthig zu halten.

Was nun ferner die Prüfung der Salzsäure auf Arsen anbelangt, so empfehle ich dazu die Säure, nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von so viel Wasser, dass das specifische Gewicht jener höchstens 1·104 beträgt (eine solche Säure siedet bekanntlich unter gewöhnlichem Luftdrucke bei etwa 110° C. und bildet sich schliesslich bei der Destillation sowohl aus stärkerer, als auch aus schwächerer Säure), in echten Porzellanschalen im Wasserbade einzudampfen, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und die Lösung entweder ohne Weiteres oder nach dem Erwärmen mit etwas reiner verdünnter Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung der Salzsäure im Wasserbade in den Marsh'schen Apparat zu bringen (siehe unten). Das Kaliumchlorat hat den Zweck, etwa vorhandenes Arsen in Arsensäure überzuführen, und den eventuellen Wasserzusatz, der, will man sehr vorsichtig zu Werke gehen, von Zeit zu Zeit wiederholt wird, schreibe ich vor, um dem Einwand zu begegnen, dass sich beim Verdampfen der Säure Arsen als Chlorarsen verflüchtigen könne. Bei der Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischen Gewicht geht bekanntlich viel Arsen als Chlorarsen fort (vergl. Mayrhofer, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 158, S. 326). Ich weiss zwar, dass eine Säure von dem specifischen Gewicht 1·104 bei der Destillation mit Arsensäure Spuren von Chlorarsen ausgiebt, wie die Versuche von Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chemie I, 448) bewiesen haben, aber trotzdem dürfte die Methode für den

zugegeben. Wenn die Schale die Temperatur des Bades angenommen hat, setzt man in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten von dem Salze

---

Zweck genau genug sein, da es mir gelang, in dem auf angegebene Weise erhaltenen Rückstand der Verdunstung von 2 Litern einer 25procentigen (N.B. mittelst des in Rede stehenden Verfahrens als arsenfrei erkannten) Säure, denen nur $1/_{10}$ mg arseniger Säure zugefügt war, das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben, wiederzufinden! Es steht auch nichts im Wege, von der concentrirten Säure unter Zusatz von Eisenchlorür etwa den dritten Theil abzudestilliren und diesen, der die ganze Menge des Arsens als Chlorarsen enthält, auf angegebene Weise zu prüfen.

Die oben zur Desarsenirung der Salzsäure empfohlenen Methoden gestatten die Herstellung einer Säure, wovon 2 Liter eines 25procentigen oder die entsprechende Menge eines schwächeren oder stärkeren Präparates auf dem angegebenen Wege keine Spur von Arsen mehr erkennen lassen. In der Mehrzahl der Fälle dürfte eine in diesem Sinne arsenfreie Säure genügen.

Die zweite Auflage der „Deutschen Pharmakopöe" hat zur Prüfung der officinellen Salzsäure und einer Anzahl von anderen Präparaten auf Arsen ein neuerdings von Poleck und Thümmel (Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2435) auf seine wissenschaftlichen Grundlagen zurückgeführtes Verfahren aufgenommen, welches sich auf die Einwirkung gründet, die ein durch Wasserstoff stark diluirtes Arsenwasserstoffgas auf eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber ausübt. Wird in einem Probirrohre die vorher mit 2 Volumen Wasser verdünnte und, zur Beseitigung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure, mit Jodlösung (Jodwasser) bis zur Gelbfärbung versetzte Salzsäure (1·124 spec. Gew.) mit einigen Stückchen reinem Zink zusammengebracht, in das obere Ende ein Pfropfen von Watte eingeschoben und die Oeffnung mit einem Blatt Filtrirpapier überdeckt, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer aus gleichen Theilen Silbernitrat und Wasser bereiteten Lösung gebracht ist, so zwar, dass diese sich nicht bis an die Peripherie der Oeffnung des Reagircylinders ausbreitet, so färbt sich bei Gegenwart von Arsen in der Säure die benetzte Stelle zunächst auf der unteren, dann auf der oberen Seite citronengelb; gleichzeitig entsteht an der Peripherie des Flecks ein braunschwarzer Rand, so dass nun der Fleck das Bild einer schwarzgelben Cocarde darbietet. Allmälig verbreitert sich nach der Mitte zu der Rand, und endlich erscheint der ganze Fleck schwarz, während die völlige Schwärzung auf der unteren Seite des Papiers schon weit früher eintritt. Bei sehr geringem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff entsteht die Reaction nur auf der unteren, dem Gase unmittelbar ausgesetzten Seite des Papieres. Bei grösseren Mengen Arsen und stürmischer Entwickelung des Gases tritt die gelbe Farbe nur vorübergehend auf, schwärzt sich der Fleck rasch. — Wird derselbe, so lange er noch gelb und nur schwarz umrandet ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz (zum Unterschiede von dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen mehr grünlich-gelben Flecke, welcher dadurch weit langsamer geschwärzt wird) und röthet nun, im Gegensatz zu der neutral reagirenden Silberlösung, blaues Lackmuspapier.

Ein so schätzenswerther Erwerb diese Methode für die chemische Analyse und namentlich für die Prüfung der officinellen Präparate, auch für die vorläufige Prüfung der Salzsäure, wo es sich nur darum handelt, zu ent-

noch so lange zu, **bis der Inhalt hellgelb geworden ist.** Erhitzen, wenigstens längeres Erhitzen, der salzsäurehaltigen Masse

---

scheiden, ob das Präparat im Sinne der Pharmakopöe arsenfrei ist, sein mag, für die Prüfung grosser Mengen Salzsäure auf minimalste Mengen von Arsen vermag ich sie nach meinen Erfahrungen nicht zu empfehlen, da sie, so zu sagen, in solchen Fällen ein gewisses Gefühl von Unsicherheit bei mir hinterlassen hat. Fast immer Färbungen, aber selten mit Bestimmtheit auf Arsen zu deutende! Ich glaube, ohne aber den exacten Beweis dafür liefern zu können, derartige Reactionen auf minimalste Mengen von Verunreinigungen im Zink zurückführen zu dürfen, die natürlich sich um so mehr geltend machen, je mehr des Metalles bei dem Versuche in Lösung geht, und die wahrscheinlich auch nicht gleichmässig in jenem vertheilt sind. So muss ein Gehalt des Metalles an Phosphor — und ein von dieser Verunreinigung absolut freies Zink dürfte ausserordentlich schwer zu beschaffen sein — die Reaction trügerisch machen, da der Phosphor erst in dem Maasse, als sich das Metall löst, in Action tritt, Phosphorwasserstoff genau wie Arsenwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Silbernitrat wirkt und das der Säure zugesetzte Jod, welches zudem bald verschwindet, nicht im Stande ist, die Verunreinigung, im Gegensatze zu der etwa in der zu prüfenden Säure enthaltenen schwefligen Säure, in eine die Reaction nicht trübende Verbindung überzuführen. Ebenso liegt die Sache in Betreff des in dem Zink etwa enthaltenen, also erst mit diesem in Lösung gehenden Schwefels. Dazu kommt noch, dass O. Schlickum kürzlich (Pharmaceutische Zeitung 1884, No. I u. II: „Die Arsenprobe beim *Ferrum pulveratum*") behauptet hat, dass auch Kohlenwasserstoffe in derselben oder in ähnlicher Weise wie Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silberlösung einwirken, und dass die Möglichkeit der Entstehung derartiger Verbindungen bei Einwirkung von Salzsäure auf Kohlenstoff (Kohlenzink) enthaltendes Zink nicht bestritten werden kann. Endlich muss ich noch hervorheben, dass mich die in Rede stehende Methode in einem Falle im Stich gelassen hat, wo mir die oben empfohlene schon bei Anwendung von 100 cbcm 40procentiger Salzsäure völlig sicher den Nachweis des Arsens mittelst des Marsh'schen Apparates gestattete. 100 cbcm derselben Säure wurden mit Wasser verdünnt, dann mit Jodlösung bis zur schwach gelblichen Färbung versetzt und nun 5 g (N.B. mir gütigst von Herrn Prof. Poleck in Breslau als rein überlassenes) Zink hinzugefügt; nach Auflösung desselben erschien das mit der Silberlösung befeuchtete Papier völlig unverändert; erst nachdem weitere 5 g desselben Zinks sich aufgelöst hatten, war bei Einwirkung des Gases auf dasselbe Papier ein schwach gelblicher, aber nicht schwarz oder grau umrandeter Fleck entstanden, der durch Wasser sofort grau gefärbt wurde. Zu gleichem Resultate führte ein zweiter, mit denselben Materialien, aber der Modification angestellter Versuch, dass nach der Auflösung der ersten 5 g Zink die Oeffnung des Gefässes, worin sich das Gemisch aus Säure u. s. w. befand, mit einem neuen Stückchen Fliesspapier und dieses mit einem neuen Tropfen Silbernitratlösung versehen wurde. Wenn die zweifelhafte Färbung durch Arsenwasserstoff aus dem Arsen der Säure verursacht wurde, weshalb entstand sie dann nicht bereits bei der Auflösung der ersten 5 g Zink? Ich bemerke, dass die Lösung des Metalles jedesmal einige Stunden in Anspruch nahm.

vor dem Zugeben von chlorsaurem Kalium, ist unstatthaft, da beim Vorhandensein von arseniger Säure Chlorarsen weggeht. Dies ist nicht der Fall, wenn die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist, wie es durch Zusatz von chlorsaurem Kalium geschieht. Es gilt daher durchweg als Regel, niemals eine Flüssigkeit, worin neben arseniger Säure Salzsäure vorhanden ist, zu erhitzen oder gar zu verdampfen[1]).

Man erhielt früher eine Salzsäure, von der 1000 cbcm (spec. Gew. 1·19) kein Arsen mehr erkennen liessen, von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vormals H. Rössler in Frankfurt a. M., zu dem billigen Preise von 30 Mk. für 50 kg. Die etwa vor einem Jahre aus dieser Quelle bezogene Säure kann ich leider, trotz dem entgegenstehenden Gutachten von R. Fresenius, welcher das Präparat als „frei von Arsen und Schwermetallen und für gerichtliche Untersuchungen durchaus geeignet“ bezeichnete (er prüfte sie durch Destillation mit Eisenchlorür und Versetzen der in kleinen Portionen gesondert aufgefangenen Destillate mit Schwefelwasserstoff) für arsenfrei (in obigem Sinne) nicht erklären, da der Verdunstungsrückstand von 1 Liter derselben im Marsh'schen Apparate, bei Anwendung von völlig reinen Reagentien, einen geringen, aber ganz deutlichen Arsenspiegel lieferte. Prof. Fleck, der die Güte hatte, auf meinen Wunsch die Säure ebenfalls zu prüfen, hat mir beigestimmt, wogegen R. Fresenius, der auf meine Veranlassung sich der Mühe nochmaliger Prüfung des Präparates, nach meinem Verfahren, gütigst unterzog und dabei ebenfalls nach einstündigem Erhitzen einen minimalen Arsenspiegel erhielt, „wenn auch nur äusserst sorgfältig geprüfte Reagentien zur Verwendung kamen“, doch „nicht wagt zu behaupten, dass eine so geringe Spur Arsen auch wirklich der Salzsäure und nicht einer anderen Quelle entstamme.“ Aber woher anders, als aus der Säure soll es denn stammen, wenn die Reagentien kein Arsen enthielten und auch die Annahme, es stamme aus den Gefässen, ausgeschlossen ist, da bei der Prüfung anderer Salzsäuren, welche unter Benutzung der gleichen Gefässe vorgenommen wurden, kein Arsen gefunden wurde?

Neuerdings habe ich mir nochmals aus jener Quelle durch eine hiesige Drogenhandlung „für die Zwecke forensischer Untersuchungen eine thunlichst arsenfreie Salzsäure“ verschreiben lassen und ein Präparat erhalten, wovon schon 100 cbcm (spec. Gew. 1·19) deutliche Mengen von Arsen erkennen liessen. Dasselbe war so liederlich dargestellt, dass 50 cbcm beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand von Natriumsulfat gaben!! Und doch hat einst jene Fabrik gegen den Vorwurf der Unzuverlässigkeit, welchen Dr. Biel in Petersburg in Nr. 26 der „Chemiker-Zeitung“ vom Jahre 1880 der deutschen Industrie glaubte machen zu sollen, unter Hinweis auf meine frühere, in der vorigen Auflage dieses Werkchens enthaltene Empfehlung ihrer Salzsäure mit Emphase remonstrirt!!

[1]) Es kommt, worauf Fresenius zuerst aufmerksam gemacht hat, im Handel viel kohlensaures Natrium vor, welches durch Arsen verunreinigt ist. Ich habe selbst in kohlensaurem Natrium, welches aus Kryolith in einer Harburger Fabrik dargestellt und sonst rein war, Arsen gefunden. 10 g des Salzes gaben nach dem Auflösen in verdünnter reiner Schwefelsäure in dem Marsh'schen Apparate einen deutlichen Arsenspiegel. Das bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Verwendung kommende Salz muss deshalb ebenfalls vorher auf die Abwesenheit von Arsen geprüft werden. Ich verwende dabei ein solches, welches ich mir aus reinem Bicarbonat durch ge-

Wenn der Inhalt der Schale die angegebene Beschaffenheit angenommen hat, nämlich hellgelb geworden ist, setzt man nochmals eine etwas grössere Menge chlorsaures Kalium hinzu, und nun erhitzt man, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Dann lässt man erkalten, bringt den Inhalt der Schale, verdünnt, wenn es nöthig scheint, auf ein genässtes weisses Filter[1]), bei grossen Quantitäten auch wohl auf ein leinenes Seihetuch, und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Er wird nicht weggegeben, sondern für eventuell weitere Untersuchung zurückgestellt. Wir wollen ihn mit R bezeichnen. Beträgt die durch Auswaschen erhaltene, in einem besondern Gefässe aufgefangene Flüssigkeit viel, so verdampft man dieselbe in einer Porzellanschale, im Wasserbade, und mischt sie, nachdem sie concentrirter geworden, dem ersten Filtrate zu.

Das Wesen der ganzen Operation leuchtet dem Sachverständigen ein. Das Chlor, oder die Chlorverbindungen, welche beim Zusammentreffen von chlorsaurem Kalium und Salzsäure frei werden, wirken zersetzend auf die organischen Stoffe und verwandeln die oben aufgeführten Metalle, wie sie auch vorkommen mögen, und selbst wenn sie in Form von Schwefelmetallen vorhanden sein sollten[2]), in Verbindungen, welche von der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Nur etwas Chlorblei und schwefelsaures Blei, auch Chlorsilber und schwefelsaures Baryum können ungelöst bleiben. Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar, verlangt nur richtiges Gefühl für die Menge der anzuwendenden Agentien, den Grad der Verdünnung u. s. w. Man sei nicht sparsam mit der Salzsäure, denn nur in einer sehr stark sauren Masse vermag das chlorsaure Kalium zu wirken. Oft fehlt es an Säure, wenn man meint, dass es an chlorsaurem Kalium fehle. Die Portionen chlorsaures Kalium, welche man nach und nach einträgt, können, nach der Menge der Masse, etwa 0·5 bis 4 g betragen. Auf keinen Fall gehe man mit dem Salze zu verschwenderisch um, vermeide eine zu starke Chlorentwickelung; das Chlor, welches entweicht, kommt begreiflich der Operation nicht zu Gute. Sollte während der Operation der Inhalt der Schale, durch Verdunstung, zu dick werden, so setzt man etwas Wasser oder verdünnte Salzsäure zu. Ein grosser Ueberschuss

---

lindes Glühen darstelle. — Hat man die zu zerstörenden Substanzen vorher zur Extraction der Alkaloide mit Weingeist behandelt (S. 105), so muss man diesen vor dem Zusatz des chlorsauren Kaliums durch Erwärmen vollständig verjagen. Ist in den zu zerstörenden Massen noch ein Rest von Alkohol enthalten, so wirkt das chlorsaure Kalium oft sehr heftig, unter Feuererscheinung und Explosion, ein.

[1]) Auch das Filtrirpapier muss auf seine Reinheit geprüft sein. Man verwende weisses; graues ist arsenhaltig vorgekommen. Man berücksichtige ferner, dass auch mit Permanentweiss (schwefelsaures Baryum) beschwertes Papier in den Handel gebracht wird.

[2]) Diese können durch Fäulniss der organischen Stoffe entstehen.

an Salzsäure ist aber am Ende der Operation zu verdampfen, zweckmässig unter jeweiligem Zusatz von Wasser [1]).

Das Verfahren, die organischen Stoffe, bei der Untersuchung von Speisen, Contentis u. s. w. auf Metalle, mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure zu zerstören, hat mit Recht alle früher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und angewandten Verfahren verdrängt und auch neueren Verfahren gegenüber bis jetzt noch seinen Platz behauptet. Jene älteren Verfahren haben daher nur noch historisches Interesse, und manche derselben dürfen allein nach dem damaligen Stande der Wissenschaft beurtheilt werden, erscheinen jetzt ganz unzulässig [2]).

---

[1]) Nach den oben erwähnten Versuchen von R. Fresenius entweichen aus einer etwa aus gleichen Theilen Salzsäure (spec. Gew. 1·12) und Wasser bestehenden Flüssigkeit, auch wenn diese das Arsen als Arsensäure enthält, bei längerem, wallendem Kochen Spuren von Arsen. Sorgt man aber bei der „Zerstörung" der organischen Substanzen dafür, dass die gesammte Salzsäure nicht mehr als ein Drittel der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit beträgt, also höchstens etwa 8·5 Proc. Salzsäure enthält, und ersetzt man das bei längerem Erhitzen und dem späteren Verdampfen des Ueberschusses an Säure entweichende Wasser von Zeit zu Zeit, so kann man mit völliger Gewissheit behaupten, dass Arsen — und auch wohl Antimon — bei der Operation nicht verloren geht. Aber selbst dann, wenn Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·12 ganz unverdünnt angewandt wird, ist die sich verflüchtigende Menge Arsen immer nur eine minimale, wofür ich oben den Nachweis geliefert habe. — Dass auch das Kaliumchlorat auf Arsen geprüft werden muss, mag zum Ueberfluss noch gesagt sein. Zu dem Zwecke zersetzt man dasselbe durch Eintragen in verdünnte arsenfreie Salzsäure, verdunstet die Lösung, event. unter jeweiligem Zusatz von Wasser, nimmt den Rückstand in Wasser auf und prüft ihn entweder ohne Weiteres oder nach dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (bis zur Verjagung der Salzsäure) in dem Marsh'schen Apparate. Mir ist nicht selten auch bleihaltiges chlorsaures Kalium vorgekommen.

[2]) Sie sind von J. Otto während seiner Praxis alle durchgemacht. Man rührte die Substanzen mit Wasser an und leitete tagelang Chlorgas durch die Flüssigkeit. — Um die Substanzen der Einwirkung des Chlorgases zugänglicher zu machen, kochte man dieselben auch wohl mit Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Auflösung, säuerte die Lösung mit Salzsäure an, wobei eine flockige Ausscheidung erfolgte, und behandelte nun die Flüssigkeit mit Chlorgas. — Gar nichts werth war das Verfahren, die vorstehend erwähnte alkalische Lösung mit Salzsäure zu übersättigen und die saure Flüssigkeit von dem, was sich ausgeschieden, zu trennen. Beim Kochen der Proteinstoffe (Eiweisskörper) mit Kalilauge entsteht bekanntlich Schwefelkalium, das beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt. Durch diesen wurden Arsen und andere Metalle als Schwefelmetalle gefällt, der Untersuchung entzogen. J. Otto hat zuerst hierauf aufmerksam gemacht, nachdem ihm Arsen bei einer Untersuchung nach diesem Verfahren entgangen war. — Dass die anhaltende Digestion der Substanzen mit Salzsäure, um die Metalle und namentlich die arsenige Säure in Lösung zu bringen, unzulässig ist, liegt jetzt auf der Hand. Es kann dabei viel Arsen als Chlorarsen fortgehen, abgesehen davon, dass die Salzsäure nicht auf Schwefelmetalle, so nicht auf Schwefelarsen, wirkt, und dass eine sehr un-

Das Verfahren ist selbstverständlich auch anwendbar, wenn Leichen zu untersuchen sind, welche schon seit Monaten oder Jahren begraben

---

vollständige Zersetzung der organischen Stoffe stattfindet. Verbessert wurde das Verfahren dadurch, dass man die Digestion mit der Salzsäure in einer Retorte ausführte, den Rückstand, zur möglichsten Ausfällung organischer Stoffe, mit Weingeist behandelte und den alkoholischen Auszug mit dem Destillate mischte. — Mohr hat vor einiger Zeit wieder der Behandlung der Untersuchungsobjecte mit Salzsäure vor der mit freiem Chlor das Wort geredet (vergl. seine Chemische Toxikologie, Braunschw. 1874, S. 47 ff.), um die Beantwortung der Frage, ob Arsen, Quecksilber, Kupfer, Blei u. a. m. in Form von nicht giftigen, in Salzsäure unlöslichen Verbindungen, z. B. Schwefelarsen, Zinnober, Kupferkies, Bleiglanz, oder als giftige, in Salzsäure lösliche Verbindungen in jenen enthalten sind, zu ermöglichen. Nun wissen wir aber, dass Auripigment regelmässig arsenige Säure enthält und durch faulende organische Substanzen zu Arsen und arseniger Säure reducirt wird, sowie dass, umgekehrt, gefälltes Schwefelarsen, ja selbst — wenn auch nicht so leicht — Auripigment sich in Gegenwart solcher Substanzen zu arseniger Säure, sogar zu Arsensäure zu oxydiren vermag (vergleiche Ossikovsky: „Ueber das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung für gerichtliche Fragen," Journ. f. pr. Chem. [3. Reihe] Bd. 22, S. 323). Nachdem Selmi und neuerdings Bischoff (Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin, 1882; J. A. Pharm. Ztg. 1882, No. 77) nachgewiesen haben, dass unter dem Einfluss von Bacterien arsenige Säure zu Arsenwasserstoff reducirt wird, muss man sogar die Möglichkeit einer Reduction von (etwa in Ockerfarben enthaltenem) arsensaurem Eisenoxyd in faulenden Materien und — beiläufig sei auch darauf aufmerksam gemacht — die Möglichkeit einer Verringerung des Arsengehaltes derartiger Substanzen zugeben. — Danger und Flandin empfahlen die Zerstörung der organischen Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Die Substanzen (das Verfahren wurde vorzüglich für Organe empfohlen) wurden in einer Porzellanschale mit $1/_6$ bis $1/_4$ ihres Gewichtes der Säure erhitzt. Anfangs entsteht ein schwarzer Brei, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird dieser in eine Masse vom Ansehen trockner Kohle verwandelt. Man erkennt sofort, dass bei diesem Erhitzen alles Arsen als Chlorarsen weggehen kann, weil es in den Substanzen nie an Kochsalz, überhaupt Chloriden fehlt. Ich will deshalb von der weiteren Behandlung der kohligen Masse, aus welcher allerdings ein wasserklarer Auszug zu erhalten war, nicht reden. — Pouchet empfiehlt zur Zerstörung ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Kalium und rauchender Schwefelsäure, dem eventuell etwas Salpeter zugesetzt wird, eine Methode, die schon wegen der grossen Menge der dabei erforderlichen Schwefelsäure (es soll eine dem Gewichte der Objecte gleiche Menge der Säure angewandt werden) und da der Ueberschuss dieser später ohne Verflüchtigung von giftigen Metallverbindungen kaum zu beseitigen sein dürfte, nicht empfohlen werden kann, wenigstens nicht, wenn man den üblichen Weg der Fällung der Metallverbindungen durch Schwefelwasserstoff u. s. w. beibehalten will. Pouchet empfiehlt dazu die Elektrolyse, wodurch aber keineswegs alle Metalle, auf welche Rücksicht genommen werden muss, abgeschieden werden. — Verryken hat sogar vor einiger Zeit den Vorschlag gemacht, die organische Substanz in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mittelst eines langsamen Stromes von Sauerstoff zu verbrennen! — Beachtenswerth dagegen scheint mir die von Jeserich beschriebene, angeblich von Sonnenschein zuerst angewandte Methode (Rep. d. anal. Chem. II, 379) der Zerstörung der organischen

waren. Man ist dann meistens genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss in einen Brei verwandelten oder auch eingetrockneten Weichtheile der Untersuchung zu unterwerfen. Man trennt die Weichtheile und namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, von den Knochen und behandelt sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Bisweilen muss man auch die Knochen in den Kreis der Untersuchung ziehen (siehe unten). Dass sich in den Knochen stets eine geringe Menge Arsen finde, wie es zu einer Zeit, besonders von Orfila und Couerbe, wenn ich nicht irre, behauptet wurde, hat sich nicht bestätigt[1]).

Substanzen durch Behandeln mit Chlorsäure unter Zusatz von Salzsäure. Man rührt die eventuell gut zerkleinerten Massen mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei an, erwärmt langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade, während dessen man in kleinen Portionen nach und nach Chlorsäure hinzufügt. Wenn die Masse aufgetrieben, schwammartig, erscheint, was nach verhältnissmässig kurzer Zeit der Fall sein wird, dann setzt man ihr, wiederum langsam und in kleinen Antheilen, Salzsäure hinzu, welche sich mit der Chlorsäure zu freiem Chlor (und Wasser) umsetzt, wovon ersteres, weil es in den feinsten Gewebstheilen entsteht, in kürzester Zeit eine ausserordentlich weit gehende Zerstörung bewirkt. Um Verflüchtigung von Chlorarsen u. a. m. vorzubeugen, sorge man dafür, dass im zweiten Theile der Operation die Chlorsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist (was man leicht daran erkennt, dass eine Probe der Masse auf Zusatz von Salzsäure Chlor entwickelt) und hüte sich, die nachherige Concentration der erhaltenen Flüssigkeit zu weit zu treiben, da dann die etwa noch vorhandene freie Chlorsäure leicht zu energisch, ja unter Feuererscheinung einwirken könnte. Es ist mir übrigens in meiner Praxis noch kein Fall vorgekommen, wo ich die Zerstörung thierischer wie pflanzlicher Objecte nicht durch Anwendung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure in durchaus genügender Weise hätte erreichen können, d. h. nicht in der Lage gewesen wäre, die Massen durch jene Agentien so weit zu destruiren, aufzuschliessen, dass alle etwa darin enthaltenen und überhaupt in Lösung überzuführenden Metallverbindungen quantitativ in Lösung gebracht wären. Am leichtesten lassen sich animalische Substanzen zerstören. Wenn dieselben sehr blutreich sind, so resultirt keine hellgelbe, sondern, in Folge des Eisengehaltes des Blutes, dunkel bis braungelb gefärbte Flüssigkeit. Zucker, Mehl und Stärkemehl enthaltende Massen geben auch in der Regel keine hellgelbe Flüssigkeiten, und diese färben sich, meistens beim Eindunsten noch dunkler, was aber die spätere Abscheidung der Metalle aus ihnen durchaus nicht beeinträchtigt. Wenn gegen das Verfahren der Zerstörung mit Kaliumchlorat und zu Gunsten der Verwendung in Chlorsäure geltend gemacht wird, dass jene Methode den Objecten Kaliumsalze zuführe und so den Nachweis der letzteren erschwere, so dürfte dem gegenüber zu sagen sein, dass man, um solche Verbindungen nachzuweisen (Jeserich führt aus seiner Praxis Kleesalz und Kaliseife an), doch wohl die Objecte nicht einer „Zerstörung“ unterwirft. Man erhielt von dem kürzlich verstorbenen Dr. Lagrange in Berlin (Georgenstrasse 32) eine für den Zweck durchaus geeignete, reine Chlorsäure.

[1]) Man hat bekanntlich in fast allen ocherigen Absätzen der Eisenwässer Arsen aufgefunden. Von der Ansicht ausgehend, dass das Vorkommen

In dem fraglichen Falle, nämlich bei der Untersuchung von Leichen auf Arsen, ist aber auch noch ein anderes, von Wöhler und v. Siebold angegebenes Verfahren, die organischen Stoffe zu zerstören, anwendbar und von denselben besonders für nicht zu alte Leichen empfohlen. Die Weichtheile werden in einer grossen Schale von echtem Porzellan, die auf einem Sandbade steht, mit mässig starker, reiner Salpetersäure übergossen und unter Umrühren, mit Hülfe von Wärme, nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Aetzkali oder kohlensaurem Kalium gesättigt und dann wird derselben noch ungefähr ebenso viel, als das Gewicht der Weichtheile betrug, fein zerriebener, reiner Salpeter beigemischt. Die ganze Masse wird dann, unter beständigem Umrühren, möglichst zur Trockne verdampft, und der trockne Rückstand nun nach und nach, in kleinen Antheilen, in einen neuen und durch Auskochen mit Säure sorgfältig gereinigten, bis zum schwachen Glühen erhitzten, hessischen Tiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Substanz verbrannt und das Arsen, wenn es vorhanden war, in arsensaures Kalium, welches feuerbeständig ist und in der verbrannten Masse bleibt, verwandelt. Es ist wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Substanz unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsen verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse viel schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man es in einen kleinen glühenden Tiegel wirft und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weiss ist. So lange sie schwarz, kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, welche nach der Verpuffung im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Kalium enthält und arsensaures Kalium enthalten kann, wird mit der kleinsten zur Lösung des

---

des Arsens in keinem Zusammenhange stehe mit dem Vorhandensein des Eisens, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd nur als Fällungsmittel für die arsenige Säure diene und dieselbe unseren Reagentien zugänglich mache, dachte J. Otto, es müsse sich Arsen in allen Ablagerungen aus Wasser finden. Er liess deshalb Kesselstein aus einem Dampfkessel auf Arsen untersuchen, und gleich bei der ersten Untersuchung wurden aus 750 g desselben schöne und deutliche Arsenflecken auf Porzellan erhalten. v. Poellnitz fand ausserdem Kupfer, Blei, Zinn, die natürlich, zum Theil wenigstens, durch die Röhrenleitung hineingekommen sein werden, auch Antimon war vorhanden. Verhältnissmässig noch weit mehr Arsen gab der Kesselstein aus dem Theekessel einer Küche; 300 g davon lieferten einen starken Arsenspiegel in der Glasröhre und grosse deutliche Flecken auf Porzellan. Man wird sicher in fast allen Brunnenwässern und Quellwässern Arsen finden, wenn man nur hinreichend grosse Mengen davon verarbeitet.

Löslichen erforderlichen Menge siedenden Wassers behandelt und die Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten kohlensauren Calcium und der Kieselerde, überhaupt dem Ungelösten, abfiltrirt, in einer Porzellanschale mit soviel concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, dass dadurch beim Erhitzen des entstehenden Salzbreies alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben werden. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge des schwefelsauren Kaliums abfiltrirt. Letzteres wird mit kaltem Wasser abgewaschen. Das Filtrat gemischt mit dem Waschwasser wird nun weiter verarbeitet; es ist natürlich völlig frei von organischen Stoffen.

In dem Falle, wo, bei längerem Verweilen der Leichen in der Erde, die Weichtheile vollständig oder bis auf geringe Ueberreste verschwunden sind, muss man auch die Knochen in den Bereich der Untersuchung hineinziehen. Man operirt nach Sonnenschein[1]) auf folgende Weise. Nachdem man die Knochen von etwa anhängenden mumificirten Massen sorgfältig befreit, dann zerkleinert hat, werden

---

[1]) Vergl. dessen interessanten Aufsatz: Ueber die Verbreitung des Arsens in der Natur im Archiv der Pharmacie, Bd. CLIII, S. 245. Nach Sonnenschein findet keine gleichmässige Vertheilung des Arsens in dem Skelette statt, es enthalten vielmehr die Beckenknochen, sowie die benachbarten Rückenwirbel etwas mehr als die übrigen Knochen, wahrscheinlich, weil sich bei der gewöhnlichen Lage der Leichen der Inhalt der inneren Weichtheile bei dem fortschreitenden Fäulnissprocesse auf die darunter liegenden Knochen ergiesst und von diesen aufgesogen wird. Wird in einer Leiche, welche bereits begraben war, Arsen gefunden, so verlangt gewöhnlich das Gericht auch eine Prüfung der Erde, in welche der Sarg gebettet war, auf Arsen. Man hat die Möglichkeit, dass Arsen durch Imbibition aus arsenhaltiger Kirchhofserde in Leichen gelangen könne, meines Erachtens, weit überschätzt. Berücksichtigt man, dass das Arsen wohl in den meisten Fällen in dem Erdboden in unlöslicher Form enthalten ist, so erscheint es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass einer Leiche durch den Sarg hindurch Arsen mitgetheilt werden kann. Eine solche Mittheilung würde erst dann für möglich gehalten werden können, wenn die Leiche direct mit dem Erdboden in Berührung kam, also der Sarg zerfallen war. Auch haben Versuche von Sonnenschein bewiesen, dass Fleisch, welches längere Zeit in arsenhaltiger Erde vergraben war, nach sorgfältiger Entfernung derselben, kein Arsen enthielt. Ich stimme Casper bei, wenn derselbe es eher für möglich hält, dass umgekehrt aus der Leiche beim Verweilen im Erdboden Arsen fortgewaschen werden kann. Ich will bemerken, dass die Erde unseres St. Andreas-Kirchhofes (ein schwach lehmhaltiger Sand), den Untersuchungen von Grote zu Folge, nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen enthält. Dass aber die Gefahr einer Aufnahme desselben von den in dieser Erde ruhenden Leichen nicht vorhanden ist, geht daraus hervor, dass in einer Leiche, welche 12 Jahre lang dort gelegen hatte, nicht die leiseste Spur Arsen von Grote nachgewiesen werden konnte. Und doch war der Sarg vollkommen zerfallen!

sie in etwa 7 cm lange, 10 mm im Lichten weite, an einer Seite zugeschmolzene Röhren aus bleifreiem, schwer schmelzbarem Glase (böhmische Verbrennungsröhren) hineingebracht, mit concentrirter Salzsäure (1·104 bis 1·12 spec. Gew.) übergossen, so dass die Röhren ungefähr zu $^2/_3$ angefüllt sind, und das Gemisch unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums — um Verflüchtigung von Arsenchlorür zu verhüten — anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 50° C. im Wasserbade so lange erwärmt, bis alle Kohlensäure aus den Knochen ausgetrieben ist und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Hierauf werden die Röhren sorgfältig vor der Gebläselampe zugeschmolzen und sodann in siedendem Wasser so lange erhitzt, bis die Knochen zu einem gallertartigen Brei zergangen sind[1]). Dann öffnet man die Röhren und behandelt den Inhalt, wie beschrieben, weiter mit chlorsaurem Kalium.

Gehen wir wieder zu der Flüssigkeit zurück, welche durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirte. Wurde die Behandlung mit gehöriger Sorgfalt, wie angegeben, ausgeführt, so ist diese Flüssigkeit gelblich, vollkommen klar. In derselben lassen sich nun schon einige Metalle mit Sicherheit durch Reagentien vorläufig erkennen, wenn sie in nicht zu kleiner Menge darin vorkommen.

Eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, wird blau, wenn Kupfer zugegen ist. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten, wenn man hinter das Probeglas ein Stück weisses Papier hält. Das Blau zieht sich um so mehr ins Grün, je mehr gelb die Flüssigkeit ist. — Blankes Eisen (eine polirte, abgeriebene, reine Federmesserklinge oder starke Stricknadel) wird verkupfert. — Blutlaugensalz ist hier zur Erkennung von Kupfer fast nie anwendbar, weil fast stets Eisensalz vorhanden ist, das die Reaction ganz undeutlich macht.

Die Gegenwart von Blei in der Flüssigkeit kann durch Schwefelsäure erkannt werden. Man giebt zu einer Probe nach und nach, tropfenweise, reine, etwas verdünnte Schwefelsäure; eine entstehende weisse Trübung spricht für das Vorhandensein von Blei. Bringt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der verdünnten Probe sogleich eine weisse Fällung hervor, so ist ein Baryumsalz vorhanden (kohlensaures Baryum ist sehr giftig). Schwefelsaures Blei wird beim Ueber-

[1]) Hierzu waren bei einem von Grote ausgeführten Versuche 36 Stunden erforderlich. Jede Röhre war mit 12·5 g Knochen beschickt worden. Die Knochen stammten von einer Leiche, welche 12 Jahre in der Erde gelegen hatte. Die Leichtigkeit, mit welcher die Knochen von der Säure aufgelöst werden, hängt begreiflich von der Beschaffenheit der Knochen ab. Mir sind Knochen vorgekommen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke in Salzsäure nach kurzer Zeit auflösten.

giessen mit Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt und löst sich in sogenanntem basisch-weinsauren Ammon[1]) auf. Schwefelsaures Baryum ist unlöslich in basisch-weinsaurem Ammon und wird durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt.

Auch Quecksilber wird sich in der Flüssigkeit durch Zinnchlorür, das weisse Trübung hervorbringt, und durch Kupfer, das amalgamirt wird, erkennen lassen (siehe unten).

Mag man nun durch diese vorläufige Prüfung die Gegenwart des einen oder anderen Metalles erkannt haben oder nicht, es wird nun zur Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geschritten. Von den Metallen, nach denen wir suchen, werden Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Quecksilber aus saurer Flüssigkeit gefällt, als Schwefelmetalle; nicht gefällt werden: Zink, Chrom und Baryum.

Man leitet durch die hinreichend verdünnte Flüssigkeit, die sich in einem Kolben befindet, welcher erhitzt werden kann, anhaltend einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas[2]).

---

[1]) Durch Uebersättigen einer wässerigen Lösung von Weinsäure mit Ammoniakflüssigkeit zu erhalten.

[2]) Man pflegte früher das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen unbedenklich aus rohen Materialien, gewöhnlich aus dem Schwefeleisen des Handels mittelst roher Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, weil man wohl die Entstehung von Arsenwasserstoffgas in einer Flüssigkeit, worin sich Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht für möglich hielt. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen von Seiten der Praktikanten in arsenfreien Objecten veranlasste J. Otto schon vor Jahren, der Quelle desselben nachspüren zu lassen, und so fand Kubel, dass dem aus unreinen, arsenhaltigen Materialien, dargestellten Schwefelwasserstoffgase stets Arsenwasserstoffgas beigemengt ist. Als gewöhnliches Schwefeleisen, aus den Hütten von Oker am Harz, durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, das sich entwickelnde Gas, nach sorgfältigem Waschen, in erwärmte, reine, arsenfreie Salpetersäure eingeleitet wurde, resultirte eine Flüssigkeit, die, mittelst des Marsh'schen Apparates geprüft, stets schwache Arsenspiegel gab; weit stärkere Spiegel lieferte ein Schwefelwasserstoffgas, welches aus demselben Schwefeleisen, aber unter Anwendung von arsenhaltigen Säuren dargestellt wurde. Etwas später fand auch Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können, und dass das aus unreinen arsenhaltigen Materialien entwickelte Schwefelwasserstoffgas Arsenwasserstoff enthält. Myers (Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. CL, S. 127) ist der Ansicht, dass nicht der Arsengehalt des Schwefeleisens, sondern der der Säuren die Bildung des Arsenwasserstoffs veranlasse. Er nimmt an, dass das Schwefelwasserstoffgas zunächst aus der arsenigen Säure oder dem Chlorarsen der Säuren Arsentersulfid erzeuge und dass dieses sodann durch den, in Folge des Gehaltes des Schwefeleisens an metallischem (ungeschwefeltem) Eisen sich entwickelnden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reducirt werde. Wasserstoff *in statu nascendi* entwickelt,

Entsteht ein dunkler Niederschlag, so sind Kupfer, Blei oder Quecksilber vorhanden. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind

---

wie Myers fand, aus frisch gefälltem (von arseniger Säure freiem) Arsentersulfid Arsenwasserstoff, neben Schwefelwasserstoff. Ich kann diese Angabe bestätigen und hinzufügen, dass compactes (vorher geschmolzenes) Sulfid durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt wird. Aber ich glaube, gestützt auf das Resultat der oben erwähnten Kubel'schen Versuche, bei welchen aus rohem Schwefeleisen durch reine Säuren ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, dass auch das Arseneisen des Schwefeleisens Veranlassung zum Auftreten von Arsenwasserstoff geben kann. Wie nun aber auch die in Rede stehende Verbindung sich bilden möge — in jedem Falle ist ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Untersuchungen nicht anwendbar. Kommen nämlich in der mit solchem Gase nicht selten, um Sättigung zu erzielen, stundenlang zu behandelnden Flüssigkeit Verbindungen vor, die auf Arsenwasserstoff oxydirend wirken können, z. B. leicht reducirbare Metalloxyde oder Chloride — wie Antimonchlorid, Kupferchlorid, Eisenchlorid — so ist mindestens die Möglichkeit, dass auch bei Abwesenheit von Arsen in der Flüssigkeit ein arsenhaltiger Niederschlag entsteht, nicht ausgeschlossen. Ebenso wenn die Flüssigkeit, welche mit dem Gase behandelt werden soll, noch Spuren von Chlor oder Oxyde desselben (herrührend von der Zerstörung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium), vielleicht auch, wenn sie organische, der Reduction fähige Producte der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf die Objecte enthält. Es ist deshalb unerlässlich, das Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aus reinen, arsenfreien Materialien darzustellen. Ich empfehle, dasselbe aus Schwefelcalcium, welches man sich leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiten kann, durch reine Salzsäure zu entwickeln. Mohr empfiehlt zur Entwickelung Schwefelbaryum. Dragendorff nimmt, nach einer mir vor längerer Zeit gemachten brieflichen Mittheilung, Schwefeleisen, das er aus (mit Sodalösung?) gewaschenen Schwefelblumen und möglichst reinem Schmiedeeisen dargestellt, und zersetzt dieses durch die ersten Antheile, welche bei der Rectification der Schwefelsäure gewonnen werden. Diese enthalten allerdings Oxyde des Stickstoffs, sind aber frei von Arsen. Zur Darstellung des Schwefelcalciums macht man aus 7 Thln. entwässertem Gyps, 3 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, formt daraus Kugeln oder Cylinder, trocknet diese völlig aus und glüht sie bei starker Hellrothgluth. Bringt man diese Kugeln in eine Woulf'sche Flasche, übergiesst sie mit Wasser und lässt zu der Mischung aus einer mittelst eines Korkes in dem einen Tubulus der Entwickelungsflasche angebrachten Hahntrichterröhre tropfenweise reine Salzsäure fliessen, so erhält man einen gleichmässigen Strom reinen, von Arsen freien Schwefelwasserstoffgases. Mohr hat in seiner „Chemischen Toxikologie für gerichtliche Untersuchungen" vorgeschlagen, das Gas aus Schwefelbaryum zu entwickeln. Ihm scheint es allerdings dabei mehr auf die Gewinnung eines von Wasserstoff freien, als eines überhaupt reinen Schwefelwasserstoffs anzukommen. Schwefelwasserstoff, welcher Wasserstoff enthält, wird begreiflich nicht so leicht von Flüssigkeiten aufgenommen, als das davon freie Gas. Analog dem Schwefelcalcium lässt sich das Schwefelbaryum durch Glühen von fein zertheiltem, gefälltem Baryumsulfat (Permanentweiss) mit Kohle darstellen. Ein zu dem Zwecke sich recht wohl eignen-

rein schwarz, pulverig, sinken leicht zu Boden; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, setzt sich weniger leicht ab, die Flüssigkeit bleibt lange braun; aus siedend heisser Flüssigkeit fällt es grünlich-schwarz und nicht hydratisch nieder. Das Blei wird beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases häufig zuerst als zinnoberrothes Chlorosulfuret gefällt, das erst nach und nach in schwarzes Schwefelblei übergeht. Quecksilber scheidet sich ebenfalls bisweilen anfangs als helles Chlorosulfuret aus. Hat man hier, oder schon durch die vorläufige Prüfung, das Vorhandensein von Blei erkannt, so wäscht man den Rückstand R von der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Seite 150) noch mit warmem Wasser aus, um zu sehen, ob sich noch Chlorblei darin befinde. Später kann dann dieser Rückstand noch auf schwefelsaures Blei untersucht werden; er wird deshalb noch ferner aufbewahrt. Auch Silber wird sich eventuell, als Chlorsilber, in diesem Rückstande finden, auch schwefelsaures Baryum. Ich will bemerken, dass man es in meinem Laboratorio jetzt vorzieht, das Blei, wenn es in der Flüssigkeit erkannt worden ist, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelsäure möglichst zu beseitigen. Der Niederschlag, schwefelsaures Blei, wird untersucht. Ist Baryum nachgewiesen, so wird dieses, selbstverständlich, jedenfalls durch Schwefelsäure ausgefällt.

---

des Präparat erhält man, worauf mich gütigst Herr Dr. Bischoff in Berlin aufmerksam gemacht hat, aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik ebendaselbst, wo dasselbe zur Darstellung von Rhodanbaryum verwerthet wird, zu dem billigen Preise von 3 Mk. für 20 kg. Das von dort bezogene Material stellt eine schwarze bis grauschwarze, lockere, mit weissen Partikelchen durchsetzte, gröbliche Masse dar, die allerdings nicht gerade reich an Schwefelbaryum ist. Aus 1 kg derselben, worin überhaupt beiläufig 38 Proc. von in Salzsäure löslichen Stoffen enthalten waren, liessen sich mittelst Salzsäure (1·12 spec. Gew.) 60 g = 40 Normallitern arsenfreier Schwefelwasserstoff entwickeln. Wer sich weiter über die Frage der Darstellung eines arsenfreien Schwefelwasserstoffs für forensische Zwecke unterrichten will, der sei auf meine bezüglichen Abhandlungen in den Berichten d. d. chem. Gesellsch. Jahrg. XII, S. 215 und im Archiv der Pharmacie (3. Reihe) Bd. XXI, S. 919 verwiesen. Ergänzend sei hier noch bemerkt, dass schon im Jahre 1856 Dr. R. Kemper und F. Meyer (vergl. deren Notiz: „Ist es nothwendig, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein arsenfreies Schwefeleisen angewandt wird?“ im Arch. d. Pharm. 2. Reihe, Bd. LXXXVI, S. 15) dem Gegenstande nahe getreten sind. — Sehr beachtenswerth für die gerichtliche Chemie erscheint mir der Vorschlag von Bonsels (Beitrag zur Analyse des Arsens, vorzugsweise in gerichtlichen Fällen. Kiel 1874), zur Fällung der Metalle durch Zersetzung von Sulfocyanammonium (Rhodanammonium) mittelst Salzsäure erzeugten Schwefelwasserstoff *in statu nascendi* anzuwenden. Die in meinem Laboratorium nach dem Vorgange von Bonsels angestellten, leider nicht abschliessenden Versuche, das Arsen aus Lösungen von Arsensäure und arseniger Säure durch solchen nascirenden Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindung abzuscheiden, haben zu recht befriedigenden Resultaten geführt.

Ist der entstandene Niederschlag nicht dunkel, so können die genannten Metalle, Kupfer, Blei, Quecksilber, nicht vorhanden sein; es können nur Arsen, Antimon oder Zinn vorkommen, oder es ist gar kein Metall vorhanden, denn ein geringer Niederschlag entsteht auch dann, er besteht aus organischen Stoffen, ist deshalb begreiflich um so stärker, je unvollständiger diese Stoffe zerstört waren. Es wird vorausgesetzt, dass man das Chlor vollständig verjagt hatte. Obgleich das Schwefelantimon unter gewöhnlichen Umständen orangefarben niederfällt, hier scheidet es sich unrein gelb aus.

Kommt beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht sogleich ein Niederschlag zum Vorschein, so kann dem ungeachtet Arsen vorhanden sein. Man bedenke, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, die durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam zersetzt wird.

Mag sich daher die Flüssigkeit gegen Schwefelwasserstoff verhalten, wie sie wolle, das Einleiten des Gases muss lange Zeit fortgesetzt werden und zwar während die Flüssigkeit auf 60 bis 80° C. erhalten wird. Schliesslich lässt man sie unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt sie nun, gut bedeckt, 24 Stunden lang an einen temperirten Ort. Sollte sie nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das Einleiten des Gases, wie angegeben, und dies so lange, bis die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen noch stark nach dem Gase riecht. Auf diese Weise, aber nur so, nämlich durch sehr anhaltendes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wird endlich alles in der Flüssigkeit vorhandene Arsen als Schwefelarsen gefällt.

Bei sehr geringen Mengen von Arsen scheidet sich das Schwefelarsen erst beim Eindampfen der Flüssigkeit ab, geht es erst dann zu Flocken zusammen. Dies Eindampfen ist daher eventuell nicht zu unterlassen, und in die concentrirte Flüssigkeit leitet man abermals Schwefelwasserstoffgas.

Da arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff weit leichter und schneller zersetzt wird als Arsensäure, so hat man vorgeschlagen, die Arsensäure in der fraglichen Flüssigkeit, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure zu desoxydiren. Man erhitzt dazu die Flüssigkeit im Wasserbade und giebt zu ihr eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, oder von schwefligsaurem Natrium[1]), so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure deutlich hervortritt und sich einige Zeit erhält, wonach man das Erhitzen fortsetzt, bis sich dieser Geruch vollständig wieder verloren hat. Wöhler, von welchem dieser Vorschlag ausging, hat

[1]) Dargestellt durch Einleiten von gewaschenem, aus Kohle und reiner Schwefelsäure entwickeltem Schwefligsäure-Anhydrid in Wasser, resp. durch Neutralisation einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure mittelst reiner Soda.

indess später selbst wieder die Anwendung der schwefligen Säure aufgegeben. Fresenius empfiehlt sie.

Der Niederschlag, wie er auch beschaffen sein mag, wir wollen ihn mit N bezeichnen, wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit, welche noch kräftig nach Schwefelwasserstoff riechen muss, und welche wir F nennen wollen, auf ein Filter gebracht und sorgfältigst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen[1]). Man verwende feines, mit Säure ausgewaschenes Filtrirpapier zu dem Filter und beachte, dass die Grösse des Filters nicht durch die Menge der Flüssigkeit, sondern durch die Menge des Niederschlags bestimmt wird, indess nehme man das Filter nicht zu klein (Höhe etwa 6 cm). Einen Theil der Flüssigkeit zu decantiren gelingt nur dann, wenn man beim Stehen der Flüssigkeit den an der Glaswand haftenden Theil des Niederschlags durch vorsichtiges Rühren zum Niedersinken gebracht hat. Es ist immer zweckmässig, das Filtrat von dem Niederschlage einzudampfen und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die Schwefelmetalle, welche in dem auf dem Filter gesammelten Niederschlage sich befinden, oder befinden können, zerfallen in solche, welche von Schwefelammonium gelöst werden, und solche, welche unlöslich sind in Schwefelammonium. Zu den ersteren gehören Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn; zu den letzteren: Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Nur die letzteren sind dunkel, ob von ihnen das eine oder das andere vorhanden, ergiebt sich also schon aus der Farbe des Niederschlags.

Der Niederschlag wird, noch ganz feucht, mit heissem, stark gelbem Schwefelammonium behandelt, das mit ammoniakalischem Wasser etwas verdünnt ist. Die Behandlung lässt sich auf dem Filter selbst ausführen. Man tröpfelt das Schwefelammonium auf und vermischt den Niederschlag mittelst eines zarten Federbarts damit. Nimmt man anfangs nur wenig Schwefelammonium, so ist es möglich, einen ganz gleichförmigen, dünnen Brei zu erhalten, der sich durch mehr Schwefelammonium dann gut weiter verdünnen oder lösen lässt. Man kann auch das Schwefelammonium in einer Spritzflasche anwenden, um den Niederschlag damit aufzurühren.

Die von dem Filter ablaufende Flüssigkeit ist fast immer braun gefärbt; nachdem sie abgeflossen, süsst man das Filter, eventuell das Ungelöste, sorgfältig mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist. Sämmtliche abgelaufene Flüssigkeit, auch die durch Aussüssen erhaltene, wird dann in einem Porzellanschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Der Verdampfrückstand mag B heissen; der Rückstand auf dem Filter mag mit A bezeichnet werden.

Anstatt den Niederschlag auf dem Filter in angegebener Weise

---

[1]) Um Oxydation der Schwefelmetalle zu verhindern.

mit Schwefelammonium zu behandeln, kann man auch das Filter mit dem feuchten Niederschlage in einem Schälchen vorsichtig ausbreiten, natürlich so, dass die Seite mit dem Niederschlage nach oben liegt, und die Digestion mit verdünntem Schwefelammonium in dem Schälchen ausführen, wobei, in vorhin angegebener Weise, auf Zertheilung von Klumpen Bedacht zu nehmen ist. Die entstehende Lösung wird abfiltrirt, das Schälchen sorgfältig nachgespült, schliesslich, wenn das darin liegende Papier nicht ganz frei von Ungelöstem sein sollte, das Papier auch mit auf das neue Filter gebracht. Das Filtrat, eingedampft, liefert begreiflich wieder B, der Rückstand auf dem Filter ist A.

Oder man stösst die Spitze des Filters, auf welchem sich der Niederschlag befindet, während es noch im Trichter liegt, mit einem dünnen Glasstäbchen durch, spült den Niederschlag mit Hülfe einer Spritzflasche, die verdünntes Schwefelammonium enthält, in ein Kochfläschchen oder Becherglas und digerirt ihn in diesem mit dem Schwefelammonium. Auch hier trennt man dann die entstandene Lösung von dem Ungelösten durch ein Filter und dampft die Lösung ein.

Wenn der Niederschlag härtere Klumpen enthält, wie es der Fall ist, wenn man beim Fällen mit Schwefelwasserstoffgas die Flüssigkeit stark erhitzte, so muss die Behandlung desselben mit Schwefelammonium auf eine der letzteren beiden Weisen geschehen, um die Klumpen zertheilen zu können. Ebenso, wenn der Niederschlag auf dem Filter sehr schleimig ist, die Flüssigkeit vom Filter nicht klar abläuft.

War der Niederschlag schwarz oder schwarzbraun, so hat die Behandlung desselben mit Schwefelammonium begreiflich vorzüglich den Zweck, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle von den darin löslichen zu befreien, eine Trennung beider zu bewerkstelligen. Allerdings wird meistens nur ein einziges Metallgift vorhanden sein, aber der Fall ist doch möglich, dass mehrere zugleich vorkommen; man denke an Schweinfurter Grün, berücksichtige, dass Brechweinstein gegeben sein konnte. Ich will übrigens bemerken, dass, wenn der Niederschlag Schwefelkupfer enthält, von diesem meistens etwas vom Schwefelammonium gelöst wird, namentlich, wenn man dies concentrirt anwendet, die Fällung des Niederschlags nicht sehr heiss bewerkstelligt wurde und neben dem Schwefelkupfer elektronegative Schwefelmetalle, z. B. Schwefelarsen in demselben enthalten sind [1]).

---

[1]) Claus fand in einem Falle, dass auch Schwefelquecksilber gelöst wurde; wir haben es nie in Lösung bringen können. Ich erinnere, dass wir heiss fällen und heisses, stark gelbes Schwefelammonium anwenden. Auch Fresenius giebt an, dass unter diesen Umständen nur Spuren von Schwefelquecksilber gelöst werden. Behandelt man den Niederschlag N mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium), so geht auch bei Gegenwart von elektronegativen Schwefelmetallen keine Spur von Schwefelkupfer in Lösung. Wer es vorzieht, so zu operiren, wird zweck-

Wozu aber die Behandlung des Niederschlags mit Schwefelammonium, wenn der Niederschlag hell ist, wenn also eine Trennung des Schwefelarsens, Schwefelantimons, Schwefelzinns, von Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelquecksilber nicht bezweckt wird? Das Schwefelammonium ist das bequemste Mittel, das auf dem Filter etwa vorhandene Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn von dem Filter zu bringen, frei von Papier zu erhalten; dies die Antwort.

Es ist nun der Rückstand B (der Rückstand vom Verdampfen des Schwefelammonium-Auszugs) auf Arsen, Antimon und Zinn, eventuell der Rückstand A (das, was Schwefelammonium nicht löste) auf Kupfer, Blei, Quecksilber zu untersuchen. Wir wollen uns zuerst mit B beschäftigen.

Untersuchung des Rückstandes B. — Wie schon angedeutet wurde, ist der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag (N) niemals frei von organischen Substanzen, wenn auch die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde, ja es wird, wie gesagt, durch Schwefelwasserstoffgas eine Fällung bewirkt, auch wenn Metalle gar nicht vorhanden sind. Diese Fällung ist in Schwefelammonium löslich.

Die Gegenwart von organischen Stoffen in dem Rückstande B ist für die Erkennung der darin eventuell vorkommenden Metalle sehr störend; auf die Beseitigung dieser Stoffe muss also zunächst Bedacht genommen werden. Das Verfahren, welches jetzt zu diesem Zwecke eingeschlagen wird, rührt von Meyer her und besteht darin, dass man den Rückstand B mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium schmilzt. Meyer's Verfahren hat alle früheren Verfahren, die zur Zerstörung der organischen Stoffe in unserem Falle angewandt wurden, mit Recht verdrängt; es wird nämlich durch das-

---

mässiger die etwa gelösten Schwefelmetalle (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) aus ihrer Lösung in Natriumsulfhydrat durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder abscheiden, auf einem Filter sammeln, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen und, wie oben angegeben werden wird, weiter verarbeiten, statt die Lösung derselben in Natriumsulfhydrat zu verdunsten und den Verdunstungsrückstand zu verarbeiten. Man berücksichtige, dass der Ueberschuss des Natriumsulfhydrats sich beim Eindampfen nicht wie der des Schwefelammoniums verflüchtigt. Das durch Salzsäure Gefällte entspricht begreiflich dem Verdampfrückstand B. Sollte die Menge desselben sehr gering sein, so bringt man am einfachsten auch dieses wieder durch Schwefelammonium vom Filter und erhält dann beim Verdunsten der Lösung wieder B. Was bei Behandlung des Schwefelwasserstoff-Niederschlags N mit Natriumsulfhydrat ungelöst bleibt, entspricht A. Die Lösung des Natriumsulfhydrats erhält man durch Sättigung einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd (aus reinem, arsenfreiem, kohlensaurem Natrium) mittelst Schwefelwasserstoff.

selbe nicht allein der fragliche Zweck auf das Vollständigste erreicht, sondern es wird dabei zugleich auch das Antimon von dem Arsen so vollständig getrennt, dass eine Verwechselung des Arsens mit Antimon, die früher möglich war, wie wir später sehen werden, jetzt gar nicht mehr vorkommen kann. Diese Trennung beruht auf der Löslichkeit des arsensauren Natriums und Unlöslichkeit des pyroantimonsauren Natriums in Wasser und alkalischer Flüssigkeit, und diese beiden Salze entstehen bei dem Schmelzen von B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium [1]). Ist in B Schwefelzinn vor-

---

[1]) In reinem Wasser ist allerdings das antimonsaure Natrium etwas löslich, nicht aber in der alkalischen Flüssigkeit, die beim Aufnehmen der Schmelze in Wasser entsteht. Nach W. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 20, S. 522) soll es, da das Antimoniat in Wasser nur schwer löslich und nicht unlöslich ist, „nicht so ganz unmöglich" sein, dass man auch bei völliger Abwesenheit von Arsen aus der wässerigen Lösung im Marsh'schen Apparate einen Spiegel erhalte. Er will bei einem derartigen Versuche mit ganz reinem Schwefelantimon, wobei zum Ausziehen der Schmelze nur eine kleine Menge Wasser gedient haben soll, im Marsh'schen Apparate einen „zwar kleinen, aber doch sehr deutlichen Antimonspiegel" erhalten haben. In Veranlassung dieser Angaben habe ich von Herrn Reuss eine Reihe von Versuchen anstellen lassen, aus welchen sich von neuem ergeben hat, dass ein Uebergang von Antimon in die wässerige Schmelzlösung nicht stattfindet. So wurden z. B. 2 g reinen (arsenfreien) Natriumpyroantimoniats mit 4 g Natriumcarbonat und 8 g Natriumnitrat bis zum ruhigen Fliessen erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten mit 100 g Wasser einige Stunden digerirt, die Lösung, nach dem Erkalten, und nachdem sie völlig klar geworden war, filtrirt und nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate (unter Ausschluss von Aetzkali im Chlorcalciumrohre, s. u.) geprüft. Sie erwies sich antimonfrei. Ebenso konnte in der Flüssigkeit, welche resultirte nach mehrstündiger Digestion des Pyroantimoniats bei 80° mit einer Lösung der Schmelze, die durch alleiniges Erhitzen von 6 g Natriumcarbonat und 12 g Natriumnitrat dargestellt war, mittelst des Marsh'schen Apparates kein Antimon nachgewiesen werden. Dagegen enthielten die bei Behandlung des Pyroantimonsäuresalzes mit Wasser, ja selbst mit Alkohol sich ergebenden Flüssigkeiten, welche weder durch langes Stehen noch durch wiederholte Filtration völlig klar zu erhalten waren, regelmässig Antimon. Wenn schon hiernach die Entstehung eines Antimonspiegels aus der wässerigen Lösung der Meyer'schen Schmelze im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen muss, so wird die Möglichkeit der Bildung eines solchen aus der, bei regelwidriger Behandlung der Schmelze sich etwa ergebenden antimonhaltigen Flüssigkeit dann völlig ausgeschlossen sein, wenn man, wie unten empfohlen wird, die Chlorcalciumröhre bei dem Marsh'schen Versuche mit einigen Stückchen Aetzkali versieht; diese halten die geringen Mengen Antimonwasserstoff, um die es sich hier höchstens handeln kann, völlig (als Antimonkalium?) zurück. Wird eine 0·5 mg Antimonoxyd entsprechende Lösung von Brechweinstein in den Marsh'schen Apparat auf einmal hineingebracht, so entsteht, bei Anwendung einer 5 cm langen Schicht von Aetzkali im Chlorcalciumrohr, in der Reductionsröhre kein Antimonspiegel, wovon ich mich wiederholt überzeugen konnte. Erst als ich die 1 mg Antimonoxyd äquivalente Menge Brechweinstein auf einmal in die Entwickelungsflasche brachte, erhielt ich

handen, so entsteht aus demselben Zinnoxyd, das ebenfalls leicht von arsensaurem Natrium zu trennen ist, übrigens der Erkennung des Arsen keinen Eintrag thut.

Es wird auf folgende Weise operirt. Man übergiesst den Rückstand B[1]) im Porzellanschälchen mit höchst concentrirter, am besten rauchender Salpetersäure und dampft diese bei gelinder Wärme darüber ab. Sollte der jetzt bleibende Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so wiederholt man die Behandlung mit Salpetersäure, und zwar so oft bis der Rückstand, im feuchten Zustande, gelb erscheint. Dann weicht man den Rückstand mit ein wenig reiner Natronlauge auf, um die freie Säure ohne Entwickelung von Kohlensäure zu neutralisiren, setzt hierauf fein zerriebenes, reines kohlensaures Natrium hinzu, nebst etwas, ebenfalls zerriebenem und reinem salpetersaurem Natrium, und bringt die Masse in einen Porzellantiegel. Das Schälchen reibt man, mittelst des Fingers, mit ein wenig kohlensaurem Natrium aus und giebt dies mit in den Tiegel[2]). Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vollständig ausgetrocknet, dann wird er, unter sehr allmäliger Steigerung der Temperatur, über der Gasflamme oder der Spirituslampe stärker erhitzt. Anfangs bräunt und schwärzt sich derselbe, demnächst entfärbt er sich ohne Verpuffung und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Die organische Substanz ist dann vollständig verbrannt. Sollte beim Erhitzen nicht völlige Entfärbung stattfinden, so muss man diese durch Einwerfen von etwas salpetersaurem Natrium in den Tiegel herbeiführen[3]).

Die geschmolzene Masse enthält, wenn Arsen in dem Rückstande B vorhanden war, arsensaures Natrium, wie vorhin gesagt, ausserdem salpetersaures, salpetrigsaures, schwefelsaures und kohlensaures Natrium. Im Fall Antimon in dem Rückstande sich befand, enthält sie pyroantimonsaures Natrium und, beim Vorhandensein von Zinn, Zinnoxyd.

Man behandelt die Schmelze mit einer angemessenen Menge Wasser, dessen Lösungsvermögen man durch gelinde Wärme unterstützen kann. Löst sich die Schmelze vollständig, so ist kein antimonsaures Natrium vorhanden und auch keine grössere Menge von Zinnoxyd. Kleine Mengen von Zinnoxyd gehen mit dem eventuell vorhandenen arsensauren Natrium in Lösung. Mag nun vollständige oder unvollständige Lösung erfolgt sein, man giebt zu der (klaren oder

---

einen grauen, aber durchaus des Metallglanzes entbehrenden, nicht mit Sicherheit für Antimon anzusprechenden Anflug.

[1]) Eventuell mit dem aus der amylalkoholischen Lösung erhaltenen Schwefelarsen (Seite 117).

[2]) Man nehme nicht unnöthig grosse Mengen von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium, beachte die Menge des Rückstandes B!

[3]) Ist Schwefelkupfer (bei Anwendung von Schwefelammonium, Seite 162) in Lösung gegangen, so wird dieses in Kupferoxyd übergeführt. Die Schmelze erscheint dann mehr oder weniger grau.

trüben) Flüssigkeit, nachdem sie eventuell völlig erkaltet ist, etwas saures kohlensaures Natrium oder, noch besser, leitet Kohlensäuregas in dieselbe, um etwa vorhandenes Aetznatron in Carbonat zu verwandeln und so die kleinen Mengen etwa gelösten Zinnoxyds abzuscheiden. Dann trennt man die Lösung von dem eventuell Ungelösten oder Ausgeschiedenen durch ein sehr kleines Filter, und süsst das, was auf dem Filter bleibt, mit Wasser sorgfältig aus. In dem Rückstande auf dem Filter, er mag mit α bezeichnet werden, sind Antimon und Zinn zu suchen [1]), in der Lösung, dem Filtrate, es mag β heissen, das Arsen.

Nachweisung des Arsens. Man säuert die Lösung β stark mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei Verspritzen sorgfältig zu vermeiden ist, und dampft sie in einem Porzellanschälchen ein, indem man gegen das Ende des Verdampfens, durch Zugeben von noch etwas Schwefelsäure, prüft, ob diese Säure in solcher Menge vorhanden ist, dass sie ausreicht, die Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben. Das sichere Zeichen hierfür ist das Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe, und bis diese erscheinen, muss das Verdampfen fortgesetzt werden. Dass man die Schwefelsäure nicht gedankenlos, in unvernünftig grosser Menge anwendet, versteht sich von selbst; man habe auch hier den Zweck im Auge; er ist die Entfernung der Salpetersäure und salpetrigen Säure.

Der Rückstand im Schälchen, meistens eine farblose, stark saure Flüssigkeit, wird mit Wasser verdünnt und ist nun vortrefflich geeignet zur Nachweisung des Arsens.

Man hat von jeher, und mit Recht, die Abscheidung des Arsens in metallischem Zustande als den sichersten Beweis des Vorhandenseins von Arsen betrachtet. Diese Abscheidung, die Reduction des Arsens, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, aber vor allen hierzu empfohlenen Reductions-Verfahren verdienen jetzt nur zwei Beachtung, nämlich das Verfahren von Marsh, oder, richtiger gesagt, das Verfahren, wie es sich allmälig aus dem ursprünglichen Verfahren von Marsh herausgebildet hat, das Verfahren Berzelius-Marsh [2]) und das Verfahren von Fresenius und Babo [3]). Das Verfahren Berzelius-Marsh ist durch seine Einfachheit und Leichtausführbarkeit ausgezeichnet und das Resultat ist dabei nicht in dem Maasse von der Umsicht und Vorsicht des Arbeitenden abhängig, als bei dem Verfahren von Fresenius und Babo. Es lassen sich ausserdem nach demselben, in der Regel, verschiedenartige charakteristische Anzeigen von dem Vorhandensein des Metalls erhalten. Der

---

[1]) Eventuell auch die kleine Menge Kupferoxyd.

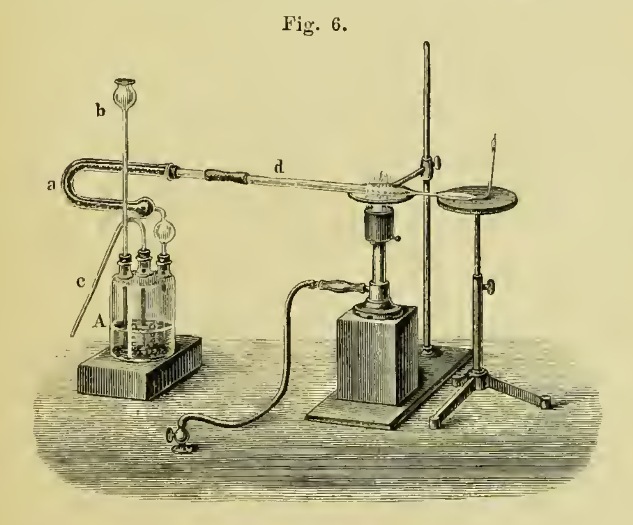
[2]) Berzelius, Jahresber. Bd. XVII, S. 191; Bd. XX, S. 190; Bd. XXII, S. 175; auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 445.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 287.

Umstand, dass bei dem Verfahren von Fresenius und Babo eine Verwechselung von Arsen und Antimon durchaus nicht stattfinden kann, hat seine frühere Bedeutung verloren, da man gelernt hat, das Antimon, wie oben angegeben, als pyroantimonsaures Natrium vollständig auszuschliessen. Bei dem Verfahren von Marsh tritt allerdings nicht alles vorhandene Arsen auf, wie wir später sehen werden, aber auch nach dem Verfahren von Fresenius und Babo wird, wie H. Rose gefunden, nicht die ganze Menge des vorhandenen Arsens im reducirten Zustande erhalten, und es ist bei diesem kaum möglich, das Entweichen eines minimalen Theils des Metalls vollständig zu vermeiden. Hinsichtlich der Empfindlichkeit steht das Verfahren von Fresenius und Babo nur wenig hinter dem Verfahren Berzelius-Marsh zurück. In den meisten Fällen einer wirklichen Arsenvergiftung dürfte Material genug vorhanden sein, das Arsen nach beiden Verfahren reduciren zu können.

Das Verfahren Berzelius-Marsh soll zuerst betrachtet werden. Es gründet sich darauf, dass, wenn Wasserstoff und Arsen, im Momente des Freiwerdens aus Verbindungen, also *in statu nascendi*,

Fig. 6.



mit einander zusammentreffen, Arsenwasserstoffgas entsteht, aus welchem das Arsen auf verschiedene Weise, so beim Erhitzen (Berzelius) und bei unvollkommener Verbrennung (Marsh), abgeschieden wird, oder dessen Arsen, durch Einleiten des Gases in Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde, als eine Lösung von arseniger Säure zu erhalten ist.

Die verschiedenen Apparate, welche man für das Verfahren vorgeschlagen hat, können sämmtlich ersetzt werden durch den in Fig. 6

abgebildeten Apparat[1]). Derselbe besteht aus einer kleinen dreihalsigen Woulf'schen Gasentbindungsflasche, welche mit einer Trichterröhre *b*, einer Heberröhre *c* und einer U-förmig gebogenen, zugleich zum Ableiten des Gases und zum Trocknen desselben dienenden Röhre *a*[2]) versehen ist. An letztere schliesst sich die Reductionsröhre *d* an.

Statt der Woulf'schen Flasche kann auch eine gewöhnliche Kochflasche und statt der U-förmigen Trockenröhre eine gerade benutzt werden. Diese wird dann mittelst eines kurzen, rechtwinkelig gebogenen Glasrohres mit der Gasentwickelungsflasche und mittelst eines geraden Glasröhrchens mit der Reductionsröhre verbunden. Eine geübte Hand vermag selbst in dem Korke eines solchen Gasentbindungsfläschchens neben der Trichterröhre und Ableitungsröhre noch eine Heberröhre anzubringen. Uebrigens ist dieselbe an beiden Apparaten entbehrlich. Die Capacität des Gasentwickelungsgefässes betrage 150 bis 200 g. Die Empfindlichkeit des Apparates ist um so geringer, je grösser das Gasentwickelungsgefäss ist.

Der absteigende Schenkel der U-förmigen Röhre *a* darf nicht zu enge sein, und er muss unten schräg abgeschnitten sein, damit die darin verdichtete Flüssigkeit zurücktropfe, er nicht durch Tropfen der Flüssigkeit verstopft werde.

Die Trockenröhre *a* enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst eine etwa 5 cm lange Schicht von Aetzkali in Stückchen, um Säure (eventuell Schwefelwasserstoff, auch Antimonwasserstoff) zurückzuhalten, dann gekörntes Chlorcalcium.

Die Reductionsröhre *d* aus strengflüssigem, bleifreiem Glase, wird nach den Erfahrungen von J. Otto am besten 1 cm im Durchmesser genommen, und zwar 7 mm im Lichten weit und $1^1/_2$ mm dick im Glase. Fig. 7 zeigt den Querschnitt in natürlicher Grösse. Die Röhre ist, wie es oben Fig. 6 zeigt, an einer Stelle verengt, nämlich ausgezogen, und diese Stelle ist es, wo man das Arsen sich ablagern lässt, indem man die vorhergehende dickere Stelle zum Glühen erhitzt. Bei der angegebenen Stärke der Röhre kann das Erhitzen mittelst eines Maste'schen Brenners mit aufgesetztem Schornsteine, in Ermangelung von Gas, mittelst der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligt werden, ohne dass eine beachtenswerthe Verbiegung eintritt, wenn die erhitzte Stelle auf dem Ringe der Lampe liegt, und wenn die Röhre da, wo sie nach aufwärts gebogen ist, aufruht. Dies ist sehr wichtig, denn nichts ist widerwärtiger und störender, als wenn man während des Reductionsversuches die Aufmerksamkeit darauf zu

Fig. 7.

[1]) In Deutschland geht der Apparat als Apparat von Marsh, in Amerika als Otto's Apparat.

[2]) Von der Form der bei Elementaranalysen zur Aufnahme des Wassers dienenden sogenannten Chlorcalciumröhren.

richten hat, dass die Röhre nicht zu stark erweiche und zusammensinke. Die Oeffnung der Spitze des dünn ausgezogenen, aufsteigenden Schenkels der Röhre darf nicht zu weit, aber auch nicht zu enge sein.

Die Art und Weise der Verbindung der einzelnen Röhren unter einander ergiebt sich aus der Abbildung. Ein Röhrchen aus schwarzem oder vulcanisirtem Kautschuk bewerkstelligt alle Verbindungen, und das Röhrchen schliesst so gut, dass es durchaus überflüssig ist, es zu binden. Ohngeachtet dieses guten Schlusses lässt sich doch die Reductionsröhre in demselben drehen, so dass man z. B. mit Leichtigkeit die Spitze des aufsteigenden Schenkels der Röhre zur Seite oder nach unten kehren kann. Das graue Kautschukröhrchen wird zweckmässig mit Natronlauge ausgekocht, um anhängenden Schwefel zu beseitigen, der sonst leicht als Staub in die Reductionsröhre gelangt[1]). Der Kork der Trockenröhre muss völlig dicht schliessen.

Wenn zu dem Reductionsversuche geschritten werden soll, bringt man in die Gasentwickelungsflasche reines Zink, gekörnt oder in Stangen, in nicht zu kleiner Menge (etwa 10 bis 15 g), giesst dann in die Flasche, nach gehöriger Zusammenfügung aller Theile des Apparats, durch die Trichterröhre so viel Wasser, dass die Röhre abgesperrt wird, und setzt nun nach und nach, in kleinen Antheilen, reine Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu, soviel als erforderlich, um eine sehr mässige, durchaus nicht lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas zu veranlassen[2]). Wenn das Gemisch aus Schwefelsäure und

---

[1]) Rothe, häufig Schwefelantimon enthaltende Kautschukröhren sind hier, wie bei anderen gerichtlich-chemischen Operationen, zu verwerfen. Auch arsenhaltige vulkanisirte Kautschukröhren sollen vorgekommen sein.

[2]) Die Schwefelsäure muss auf dieselbe Weise wie die Salzsäure, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas, von Arsen vollständig gereinigt sein (S. 142, Anmerkung). Nach der Filtration von dem entstandenen Niederschlage kann man sie eindampfen, wenn man sie concentrirt braucht. Es ist diesem Verfahren der Reinigung der Vorzug vor dem Verfahren der Reinigung mittelst Salzsäure zu geben. Nach letzterem wird die concentrirte Säure erst mit ein wenig Schwefelblumen gekocht, um Salpetersäure und Untersalpetersäure zu beseitigen, dann wird, nach sorgfältiger Decantation und nach dem Erkalten, eine kleine Menge Salzsäure in dieselbe gerührt und wiederum gekocht. Nach dem Erkalten wird das Einrühren von Salzsäure und Kochen wiederholt. Schliesslich wird etwas Chlorwasser zugegeben und gekocht, um jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen. Glénard vereinigt beide Reinigungsmethoden, giebt zu der verdünnten Schwefelsäure etwas Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft ein. Bei der Prüfung der Schwefelsäure berücksichtige man die oben bei der Salzsäure in Betreff der Reinheit der Reagentien entwickelten allgemeinen Gesichtspunkte. Mir ist es nicht schwer gefallen, im Handel eine Schwefelsäure zu erhalten, die für das in diesem Buche für die Untersuchung auf metallische Gifte empfohlene Verfahren, wobei relativ nur geringe Mengen der Säure erforderlich sind, den nöthigen Grad von Reinheit besass. Ob aber diese Präparate höheren Anforderungen Genüge leisten, weiss ich nicht zu

Wasser erkaltet angewandt wird, und wenn man von demselben so allmälig, als es zweckmässig ist, eingiesst, erwärmt sich die Gas-

---

sagen. Selmi, der bei der Zerstörung der Untersuchungsobjecte sich der Schwefelsäure bediente und demnach einer höheren Ansprüchen genügenden Säure bedurfte, behauptet, dass die mittelst Schwefelwasserstoff oder Oxydantien gereinigte Säure nicht völlig frei von Arsen sei, wenn sie auch keinen Beweis dafür im Marsh'schen Apparat liefere, und dass man, um völlig sicher zu gehen, mindestens 1 kg untersuchen müsse. Er destillirt sie zur Entfernung der letzten Reste Arsen (nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff), nach Verdünnung mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser, unter Zusatz von Chlorblei, wobei das Arsen als Chlorarsen in das erste Destillat übergehen soll. Diese Methode empfiehlt er auch zur Prüfung der Schwefelsäure (wie der Salzsäure) auf Arsen.

Dem, was ich oben (Anm. zu S. 142) in Betreff der völligen Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff gesagt habe, vermag ich nun auf Grund eben erst vollendeter Versuche noch hinzuzufügen, dass eine minimale Mengen von Arsen enthaltende, im Uebrigen aber reine Säure in der That durch Schwefelwasserstoff nicht vom Arsen befreit wird, dass dieses aber leicht gelingt, wenn man ihr vor der Behandlung mit dem Gase etwas Eisenchlorid hinzufügt. Dadurch erklärt es sich auch, weshalb rohe, eisenhaltige Salzsäure sich schon auf dem Wege der Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht und völlig von Arsen befreien lässt. Nach meinen bisherigen Erfahrungen, scheint die Wirkung des Eisenchlorids nicht auf chemischen, sondern auf physikalischen Vorgängen (Flächenanziehung?) zu beruhen.

Reines, arsenfreies Zink kann nur im Grossen aus reinem, arsenfreiem Zinkoxyde dargestellt werden. Man muss sich daher ein reines Zink aus dem Handel verschaffen. Ich halte es für zweckmässig, dieses nochmals, in einer Operation, umzuschmelzen und zu granuliren. Erweist sich dann ein Theil der Granalien als rein, so kann man die ganze Menge derselben für rein halten. Das Zink muss auch frei von Schwefelblei, überhaupt von Schwefelmetallen, sein, weil deren Vorhandensein Veranlassung giebt zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wenn man das Metall in verdünnten Säuren löst, und weil Schwefelwasserstoff Arsen fällen und auch sonst den Reductionsversuch stören kann. Ich habe Zink als „arsenfrei" von namhaften Handlungen erhalten, welches, ausser Arsen, soviel Schwefelmetall enthielt, dass es in der Reductionsröhre keinen dunkeln Spiegel von metallischem Arsen, sondern einen gelben von Schwefelarsen gab. Dieses war offenbar aus Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, die sich bei höherer Temperatur zu Schwefelarsen und Wasserstoff umsetzen, entstanden (S. 157, Anm. 2). Als bei einem zweiten Versuche die Chlorcalciumröhre mit einer längeren Schicht Aetzkali (um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten) beschickt wurde, entstand in der Reductionsröhre ein normaler Arsenspiegel. Auch Spuren von Antimon habe ich im „Zincum purissimum" des Handels gefunden; man berücksichtige, dass diese nur dann mittelst des Marsh'schen Apparates sich zu erkennen geben, wenn die Trockenröhre kein Aetzkali (vielleicht auch kein basisches Chlorcalcium) enthält, anderenfalls von diesem zurückgehalten werden. Je reiner das Zink, desto langsamer die Gasentwickelung; von jedem anderen Metalle absolut freies Zink entwickelt aus verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas. Ein hohen Anforderungen an Reinheit entsprechendes Präparat habe ich neuer-

entwickelungsflasche nur unbedeutend, und darauf ist sehr zu sehen, um nicht ein mit zu viel Wasserdampf beladenes Gas zu erhalten. Zur Prüfung des Apparats auf luftdichten Verschluss verschliesst man die Ausströmungsöffnung der Reductionsröhre mit dem Finger; die Flüssigkeit der Gasentwickelungsflasche muss dann in der Trichterröhre stetig in die Höhe steigen.

Sobald mit Sicherheit angenommen werden kann, dass die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas vollständig aus dem Apparate verdrängt worden ist, was bei Anwendung von sehr reinem Zinke lange dauert[1]), zündet man das entweichende Gas an, erhitzt dann die Reductionsröhre, vor der Verengerung, mittelst des Maste'schen Brenners oder der Argand'schen Spirituslampe zum lebhaften Glühen, und lässt so mindestens eine Stunde lang das Gas durch die Röhre hindurchgehen, indem man dann und wann Säure nachgiesst, um die Gasentwickelung im Gange zu erhalten. Zeigt sich nach dieser Zeit in der Röhre, hinter der glühenden Stelle, keine Spur eines Metallspiegels oder auch nur eines Anflugs, wenn man ein Stück weisses Papier unter oder hinter die Stelle hält, so sind die Materialien für den weiteren Versuch brauchbar, denn sie sind entweder völlig frei von Arsen oder die angewandte resp. in Reaction getretene Menge derselben enthält doch nicht so viel davon, als durch unseren Apparat zu erkennen wäre. Hat sich aber ein Spiegel oder Anflug gebildet, so muss man sich nach reineren Materialien umsehen. Es ist ein grosser Vorzug des Reductionsverfahrens Berzelius-Marsh, dass man die dazu erforderlichen Materialien mit Leichtigkeit auf einen Arsengehalt prüfen kann, und zwar genau auf demselben Wege, welcher zur Ermittelung des Arsens eingeschlagen wird.

Da die Schnelligkeit der Auflösung des Zinks wesentlich von seiner Reinheit abhängig ist, so empfiehlt es sich, bei sehr subtilen Versuchen, wo es sich um den Nachweis minimalster Mengen von Arsen handelt, um jede Täuschung in Folge eines Gehaltes des Metalles an Arsen auszuschliessen, bei der Prüfung des Zinks nicht die Zeitdauer des Versuches, sondern die Menge des in Lösung gegangenen Metalles zu Grunde zu legen, zumal bei der späteren Untersuchung der Meyer'schen Schmelzlösung in dem Marsh'schen

---

dings von Dr. Schuchardt in Görlitz zu dem Preise von 20 Mk. pro 1 kg erhalten; in 40 g desselben konnte auch nicht die kleinste Menge Arsen und Antimon nachgewiesen werden. Die Reinheit des Metalls constatirt man mittelst des Marsh'schen Apparates am exaktesten so, dass man in oben näher erörterter Weise eine bestimmte Menge desselben in verdünnter Schwefelsäure sich völlig auflösen lässt.

[1]) Um die Wasserstoffentwickelung zu beschleunigen, kann man einige Stückchen Zink mit Platindraht umwickeln oder der Säure eine Spur Platinchlorid hinzufügen. Auch ein ganz geringer Zusatz von Magnesiumsulfat befördert die Gasentwickelung (Selmi).

Apparate die Gasentwickelung auch bei Abwesenheit von Arsen sich lebhafter vollzieht, als bei der Einwirkung der Säure allein auf das Metall.

Ist auf angegebene Weise die Reinheit der Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases dargethan worden, so kann nun zu dem Reductionsversuche geschritten werden. Zuvor muss man indess den Apparat wieder in vollkommen geeigneten Stand setzen. Während der langen Dauer des Prüfungsversuches hat sich in dem Gasentwickelungsgefässe so viel einer concentrirten Salzlösung gebildet, dass dadurch die geregelte Gasentwickelung gehindert wird. Man muss also die Salzlösung von dem Zinke abgiessen. Fehlt es an Zink, so muss man davon noch in das Gefäss geben, oder man muss das Zink erneuern. Ist der Inhalt der Trockenröhre zu feucht geworden, so muss man die Röhre gegen eine frisch gefüllte, schon bereit liegende austauschen. Dies ist sehr wichtig, denn völlige Trockenheit des Gases ist unerlässlich. Sollte die Reductionsröhre, durch die lange Einwirkung der Hitze, während des Prüfungsversuchs trübe geworden oder verbogen sein, so wird sie ebenfalls gegen eine andere ausgewechselt. Hat man in dem mittleren Halse der Entwickelungsflasche eine Heberröhre angebracht, so lässt sich die Salzlösung aus der Flasche entfernen, ohne dass man genöthigt ist, dieselbe zu öffnen. Drückt man die Kautschukröhre des Apparats zusammen, so fliesst die Salzlösung durch die Heberröhre aus.

Hat man auf diese Weise das Resultat, so weit es von der Beschaffenheit des Apparats abhängig ist, so gut als möglich gesichert, so wird, wie früher, durch Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure in das Gasentwickelungsgefäss, ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, das Dichtsein des Apparats geprüft, das ausströmende Gas angezündet, nachdem die Luft verdrängt ist, und die Reductionsröhre vor der Verengerung zum Glühen erhitzt. Ist nun das Gas einige Zeit lang über die glühende Stelle gegangen und zeigt sich auch jetzt nicht der mindeste Anflug in der Verengerung, so giesst man von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einen kleinen Antheil in das Gasentbindungsgefäss und spült die Trichterröhre mit etwas Wasser nach. Es ist dies die oben Seite 166 mit β bezeichnete Flüssigkeit.

Enthält die Flüssigkeit Arsen (Arsensäure), so mischt sich dem Wasserstoffgase Arsenwasserstoffgas bei. Ist die Menge des Arsens nicht zu gering, so bildet sich schon nach einigen Minuten hinter der erhitzten Stelle der Reductionsröhre, in der Verengerung, ein brauner Anflug von Arsen, und bald entsteht ein mehr oder weniger starker Spiegel. Indem nämlich das Gasgemisch durch die glühende Stelle der Röhre geht, wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und das frei gewordene Arsen lagert sich ab. Erscheint kein Spiegel, nur ein Anflug oder ein schwacher Spiegel, so giesst man nach und nach mehr von der Flüssigkeit β in die Gasentwickelungsflasche, eventuell die ganze vorhandene Menge.

Wurde schon aus dem zuerst eingegossenen Theile der Flüssigkeit ein grösserer Spiegel erhalten, so verkleinert man die Flamme der Gas- resp. der Spirituslampe so weit, dass die Reductionsröhre nicht mehr glüht, oder man löscht die Flamme aus. Sogleich, oder nachdem man noch etwas der Flüssigkeit, auch, wenn nöthig, etwas Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche nachgegossen hat, färbt sich die Flamme des ausströmenden Gases bläulich weisslich, und es entstehen auf Porzellanschälchen, die man in die Flamme hält, braune oder schwarzbraune glänzende Flecken, die sogenannten Arsenflecken, von denen man dann, unter Nachgiessen von Flüssigkeit β, mehrere in verschiedenen Schälchen sich bilden lässt, für Versuche, welche damit angestellt werden.

Hat man Flecken in hinreichender Zahl erhalten, so vertauscht man die Reductionsröhre gegen eine andere und lässt in dieser, auf oben angegebene Weise, noch einen Spiegel entstehen. Man giebt nämlich mit Recht viel darauf, dass der Chemiker einen Arsenspiegel als *corpus delicti* dem Richter vorzulegen im Stande sei. Ein Spiegel muss deshalb dazu aufbewahrt werden, der andere dient zu weiteren Versuchen. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass man wiederum von Zeit zu Zeit Flüssigkeit β nachgiesst, wenn davon noch vorhanden, auch Schwefelsäure, wenn dies erforderlich.

Um nach der Bildung von Spiegeln und Flecken die letzten Antheile Arsen zu gewinnen, dreht man die Reductionsröhre, nachdem die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen worden, so, dass der bisher aufsteigende Schenkel der Röhre perpendicular herabhängt, und lässt denselben in eine mit einer geringen Menge Salpetersäure angesäuerte[1]) Lösung von salpetersaurem Silber treten, die sich in einem Probirgläschen oder Bechergläschen befindet. Wird dann die Flamme des Gasbrenners oder der Spirituslampe ausgelöscht, also die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases in der Röhre aufgehoben, so erfolgt die Zersetzung jeder Spur dieses Gases beim Durchgehen durch die Silberlösung. Die Lösung färbt sich dunkel, in Folge der Ausscheidung von Silber, und die Flüssigkeit enthält das Arsen als arsenige Säure, natürlich neben dem Ueberschusse an Silbersalz. Damit dieser letztere nicht zu bedeutend sei, wendet man zuerst eine verdünnte Silberlösung an, angesäuert durch einen oder ein Paar Tropfen Salpetersäure, und dann giebt man, im Fall eine reichliche Ausscheidung von Silber stattfindet, nach und nach von einer concentrirten Lösung hinzu. Dass man für diesen Versuch die Reductionsröhre gegen eine gewöhnliche, rechtwinkelig gebogene, enge Gasleitungsröhre vertauschen kann, versteht sich von selbst, ebenso, dass man noch von der Flüssigkeit β

---

[1]) Die Lösung anzusäuern empfehle ich, weil Reichardt angegeben hat, dass in einer neutralen Lösung des Salzes leicht ein arsenhaltiger Niederschlag (von metallischem Silber) entsteht.

nachgiessen kann und auch von Zeit zu Zeit noch Schwefelsäure zugiesst. Wendet man statt einer verdünnten und sauren Lösung von Silbersalz eine concentrirte (1 = 2) und neutrale an, so färbt sich diese beim Einleiten des Gases, vorausgesetzt, dass der Gehalt desselben an Arsenwasserstoff kein zu grosser ist, anfangs und schnell intensiv citronengelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und nimmt zugleich saure Reaction an. Bei längerer Einwirkung des Gases, ebenso beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen, entfärbt sich die gelbe Flüssigkeit unter Abscheidung von schwarzem metallischen Silber (Poleck, siehe oben S. 147, Anm.).

Findet nach dem Eingiessen des ersten Antheils der fraglichen, auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit β eine so geringe Ablagerung von Arsen in der Reductionsröhre statt, dass sogleich der grösste Theil der Flüssigkeit nachgegossen werden muss, um einen deutlichen, grösseren Spiegel zu erhalten, so versucht man, nach Entstehung des Spiegels, die Bildung von Flecken auf Porzellan ebenfalls, wofür man dann den Rest der Flüssigkeit eingiesst. Hierauf lässt man in einer anderen Reductionsröhre mindestens noch einen Spiegel entstehen, und schliesslich leitet man das Gas in die Silberlösung.

Wird auch nach dem Eingiessen des grössten Theils der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit in die Gasentwickelungsflasche nur ein kleiner Spiegel erhalten oder muss gar die ganze Menge der Flüssigkeit eingegossen werden, um einen deutlichen, aber kleinen Spiegel zu erhalten, so ist es vergebliches Bemühen, Flecken auf Porzellan hervorbringen zu wollen. Man muss dann so viel als möglich das Arsen in zwei oder drei Reductionsröhren, wenn auch nur in kleinen schwachen Spiegeln oder als Anflug sich ablagern lassen.

Bei äusserst geringen Mengen von Arsen entsteht in der Röhre nur ein bräunlicher Anflug, man setzt dann die Gasentwickelung stundenlang fort, um diesen so stark als möglich zu erhalten.

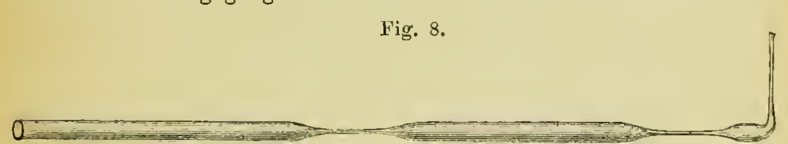
So einfach die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, so ist doch bei Ausführung derselben Mancherlei zu beachten und zu berücksichtigen, wenn sie zu einem sicheren Resultate führen sollen. Was sich darüber sagen lässt, will ich in dem Folgenden zusammenstellen.

Man darf, wie angegeben, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit β nicht auf einmal in die Gasentwickelungsflasche giessen, sondern man muss erst zusehen, welche Wirkung ein Theil derselben hervorbringt. Abgesehen davon, dass das Vorhandensein einer grossen Menge von Arsenwasserstoffgas in dem sich entwickelnden Gase störend für den Versuch ist, muss man berücksichtigen, dass nach dem Eingiessen der Flüssigkeit, wenn sie Arsen enthält, die Gasentwickelung weit lebhafter wird, als sie vorher war, weil das ausgeschiedene Arsen mit dem Zink eine galvanische Kette bildet. Das reine Zink löst sich dann so rasch in der Säure, wie unreines Zink. Hat man nun zuviel von der Flüssig-

keit eingegossen, so kann aus diesem Grunde, und auch weil die eingegossene Flüssigkeit von Schwefelsäure stark sauer ist, weil also die Menge der Säure dadurch vermehrt wird, die Gasentwickelung ungebührlich stark und stürmisch werden. Es bliebe dann nichts übrig, als sie durch Nachgiessen von kaltem Wasser oder durch Begiessen der Gasentwickelungsflasche mit kaltem Wasser zu mässigen. Man wartet deshalb auch mit dem Eingiessen der fraglichen Flüssigkeit, bis die Gasentwickelung schwach geworden ist.

Wenn die Reductionsröhre hinreichend stark glüht (die Flamme eines möglichst breit brennenden, sogenannten Maste'schen Gasbrenners reicht, falls man dieselbe mit einem Schornstein umgiebt, zum Erhitzen aus[1]), wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist, und wenn das auftretende Gas nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält, so wird alles Arsen daraus abgeschieden, es entgeht kein Theil des Gases der Zersetzung und es wird auch kein bemerkbarer Antheil des abgeschiedenen Arsens durch den Gasstrom fortgerissen, aus der Röhre entführt. Im entgegengesetzten Falle aber färbt sich die Flamme des

Fig. 8.



brennenden Gases während des Reductionsversuches, und man kann dann während dieses Versuches Flecken auf Porzellan entstehen lassen, das man in die Flamme hält. Schon beim Vorhandensein einer Menge von Arsensäure in der Gasentwickelungsflasche, welche 1 mg arseniger Säure entspricht, ist das entweichende Gas so reich an Arsenwasserstoffgas, dass auch bei sorgfältigster Regulirung des Gasstromes und bei starkem Glühen der Reductionsröhre ein Theil des Gases unzersetzt entweicht, so dass auf Porzellan Flecken entstehen. Wendet man eine Reductionsröhre mit zwei Verengerungen an, wie es Fig. 8 zeigt, und erhitzt man, unter Anwendung von zwei Brennern oder Lampen, gleichzeitig den Theil der Röhre vor der zweiten Verengerung, so findet in dieser noch eine beträchtliche Ablagerung von Arsen als schöner Spiegel statt. Es ist deshalb begreiflich ganz zweckmässig, eine solche Röhre und zwei Brenner oder Lampen anzuwenden, weil man dann sicher jeden Verlust an Arsen vermeidet. Auch lässt sich dadurch der Verlust verhüten, welcher beim Austauschen der Röhre stattfindet. Man erhitzt dann nämlich, wenn man einen zweiten Spiegel bilden will, die Röhre vor der zweiten Verengerung zum Glühen, ehe man die Flamme, welche die Röhre vor der ersten Verengerung glühend

[1]) Vorzüglich eignet sich auch eine Argand'sche Spirituslampe, weil sie eine sehr heisse und sehr breite Flamme liefert.

erhält, mässigt oder auslöscht. Befindet sich in der Gasentwickelungsflasche eine, $^1/_{10}$ mg arseniger Säure entsprechende Menge von Arsensäure, so findet nur in der ersten Verengerung der Reductionsröhre die Ablagerung von Arsen statt, nicht gleichzeitig in der zweiten, wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist. Man hat, wie man sieht, alle Ursache, nicht zu viel der zu prüfenden Flüssigkeit auf einmal in die Gasentwickelungsflasche zu giessen, wenn man nur eine Flamme benutzt.

Die Flamme des Brenners oder der Lampe erhitze die Röhre nicht zu nahe der Verengerung; sie bleibe etwa 1 cm von dieser entfernt, so dass sich der Spiegel in der Wölbung der Röhre ablagern kann. Entsteht in dieser kein Spiegel, so rückt man nachträglich die Flamme der Verengerung näher.

Das Hervorbringen von Flecken auf Porzellan hat keine Schwierigkeit, wenn die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffs beträchtlich ist; es erfordert aber grosse Umsicht, wenn geringere Mengen dieses Gases vorhanden sind. Die Ausströmöffnung darf nicht zu klein sein; verengert sich die Oeffnung während des Versuches zu sehr, was man an dem Steigen der Flüssigkeit in der Trichterröhre des Gasentwickelungsgefässes erkennt, so schneidet man ein kleines Stück des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre mittelst einer scharfen platten Feile oder einer Scheere ab. Der Gasstrom muss gemässigt sein, das Gas darf nicht mit Kraft aus der Oeffnung hervordringen, die Flamme darf keine Spitze zeigen, darf aber auch nicht zu klein sein, und man muss das Porzellan, horizontal, ganz nahe vor die Oeffnung der Röhre halten.

Wie gesagt, ist es am besten, die Flecken auf der inneren Seite kleiner, ungebrauchter, oder doch ganz reiner und weisser Porzellanschälchen entstehen zu lassen, und zwar vertheilt man die Flecken auf verschiedene Schälchen, weil sich die spätere Prüfung der Flecken nicht in einem einzigen Schälchen ausführen lässt. Auch kleine Untertassen können genommen werden. Das Porzellan muss echtes sein; es ist ganz unstatthaft, Fayence mit Bleiglasur anzuwenden.

Die Schälchen müssen die gewöhnliche Zimmertemperatur haben; hält man sie zu kalt in die Flamme, so schlägt sich Wasser darauf nieder, und das Arsen schwimmt als braune Haut auf dem Wassertropfen. Man darf aber auch eine Stelle des Schälchens nicht zu lange in die Flamme halten; die Stelle erhitzt sich sonst so stark, dass eine Ablagerung von Arsen nicht mehr stattfinden kann, ja ein entstandener Arsenflecken kann dann wieder verschwinden.

Wie schon oben angedeutet, gehört es zu den Vorzügen unseres Apparates, dass man mittelst desselben verschiedenartige, das Vorhandensein von Arsen charakterisirende Reactionen erhalten kann. Vor Allem ist, wie gesagt, dahin zu trachten, eine Ablagerung, oder

mehrere Ablagerungen, von Metall in der Reductionsröhre zu bilden. Wird ein nicht zu schwacher Metallspiegel erhalten (siehe unten), so ist dem Wasserstoffgase so viel Arsenwasserstoffgas beigemengt, dass stets auch Flecken auf Porzellan entstehen, welche man dann immer gleichzeitig zu erhalten suchen muss. Erst schliesslich lässt man, um keine Spur von Arsen zu verlieren, um die letzten gewinnbaren Antheile Arsen aus dem Gasentwickelungsgefässe nachweisbar zu machen, das Gas durch die Silberlösung gehen und zwar anhaltend.

Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wurde nur die Bildung von Flecken auf Porzellan beabsichtigt; es war Berzelius, welcher die Abscheidung des Arsens aus dem Gase durch Erhitzen als weit zweckmässiger empfahl. In Rücksicht auf den Zweck, welcher nach dem ursprünglichen Verfahren von Marsh erreicht werden sollte, musste der Apparat von Marsh früher die Einrichtung haben, dass in demselben das Arsenwasserstoffgas mit möglichst wenig Wasserstoff gemengt erhalten wurde, was natürlich nicht der Fall ist bei unserem, Fig. 6 abgebildeten Apparate. Giebt man viel auf die Arsenflecken, so muss man das Gasentwickelungsgefäss möglichst klein nehmen, damit möglichst wenig Raum über der Flüssigkeit bleibe.

Will man aus Substanzen, welche an Arsen unzweifelhaft reich sind, Arsenflecken darstellen, z. B. aus Körnchen arseniger Säure, aus grünen Farben, Tapeten u. s. w., so reicht man mit einem sehr einfachen Apparate aus. Man kann dann nämlich ein Kochfläschchen anwenden, in dessen Mündung ein spitz ausgezogenes Glasröhrchen mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt ist. Man giebt Zink und verdünnte Schwefelsäure in das Fläschchen, hierauf die Substanz (die arsenige Säure aufgelöst in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser). Die Flamme des angezündeten Gases ist weiss und giebt auf Porzellanschälchen schöne Flecken. Der einfache Apparat kann durch Benutzung einer Kugelröhre, zur Condensation des Wasserdunstes, auch wohl durch eine Trockenröhre, noch verbessert werden.

Nur die Säuren des Arsens, oder die durch Schwefelsäure sauer gemachten Lösungen von arsenigsaurem und arsensaurem Kalium, Natrium, Calcium und ähnlicher Salze, sowie Chlorarsen, können in dem Wasserstoffgasapparate zur Erzeugung von Arsenwasserstoffgas benutzt werden; weder metallisches Arsen noch Schwefelarsen darf man dazu benutzen; ersteres giebt keine Spur dieses Gases, letzteres nur sehr geringe Mengen desselben [1]). Aber auch bei jenen ist das Auftreten der gasförmigen Arsenverbindungen noch an das Nichtvorhandensein gewisser Substanzen geknüpft. Freies Chlor, Salpetersäure und ähnliche oxydirende Körper, sowie Quecksilbersalze und wahrscheinlich noch andere Metallsalze, verhindern es gänzlich. Aus diesem

[1]) Man glaubte früher, dass Schwefelarsen durch Wasserstoff *in statu nascendi* nicht zersetzt werde. Vergl. Anmerkung 2 zu Seite 157.

Grunde ist es am besten, die in die Gasentwickelungsflasche zu bringende, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit genau so darzustellen, wie es oben angegeben, und man hat dann nur dafür zu sorgen, dass sie völlig frei sei von Salpetersäure. Ich sehe keinen Nutzen davon, die Arsensäure als arsensaures Ammon-Magnesium zu fällen, den Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen. Salzsäure schadet der Entwickelung von Arsenwasserstoffgas nicht, aber da diese Säure sich leicht verflüchtigt, so ist es besser, dieselbe auszuschliessen; auch giebt sie, nach Wackenroder, leicht Veranlassung zur Entstehung von Flecken, auch wenn kein Arsen vorhanden ist (Zinkflecken). Jedenfalls ist die Anwendung einer langen Schicht von Kaliumhydroxyd in der Trockenröhre bei der Prüfung salzsäurehaltiger Flüssigkeit ganz unerlässlich, um jede Spur von Chlorwasserstoff zurückzuhalten.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens Berzelius-Marsh darf eine ausserordentliche genannt werden. J. Otto hat darüber und wie weit das ursprüngliche Verfahren von Marsh diesem nachsteht, Versuche anstellen lassen, mit dem Seite 167 abgebildeten Apparate, dessen Gasentwickelungsflasche, eine gewöhnliche Kochflasche von etwa 200 g Capacität, bei dem Versuche etwa bis zur Hälfte des Bauches mit Flüssigkeit gefüllt war. Die Lösung der arsenigen Säure, welche in den Apparat gebracht wurde, war durch Auflösen der Säure in natronhaltigem Wasser und Ansäuren dieser Lösung mit Schwefelsäure dargestellt. Die starke Lösung enthielt in 1 ccm 1 mg arsenige Säure (1 g im Liter); die schwächere Lösung enthielt ein Zehntel dieser Menge ($^1/_{10}$ mg in 1 ccm), die noch schwächere ein Hundertstel dieser Menge ($^1/_{100}$ mg in 1 ccm).

1 mg arseniger Säure gab nicht allein in dem engeren Theile der Reductionsröhre, sondern auch in der Wölbung des weiteren Theils, einen starken Spiegel. Es war nicht möglich, zu vermeiden, dass während des Versuchs, also während die Röhre glühte, die Flamme des brennenden Gases die charakteristische Färbung zeigte und auf Porzellan kleine Arsenflecken gab. Bei Anwendung einer Röhre mit zwei Verengerungen entstand auch in der zweiten Verengerung noch ein starker Spiegel.

$^1/_{10}$ mg arseniger Säure gab einen dunkeln, langen Spiegel in der Verengerung der Röhre. Von dieser Menge konnten, wenn die Röhre nicht glühte, nur Andeutungen von Flecken auf Porzellan erhalten werden, während $^2/_{10}$ mg kleine Flecken gaben.

$^1/_{20}$ mg arseniger Säure gab einen, dem vorigen Spiegel ganz gleichen, nur halb so grossen Spiegel.

$^1/_{100}$ mg arseniger Säure gab einen, wenn man die Röhre auf weisses Papier legte, vollkommen deutlichen bräunlichen Anflug. Wurde die Gasentwickelungsflasche gegen eine, etwa zweimal grössere

vertauscht, so gab diese Menge erst nach weit längerer Zeit (über eine Stunde) einen erkennbaren Anflug, der auch nicht die Stärke des vorigen erreichte.

Die Stärke der Reaction war in allen Fällen unverändert, wenn auch die arsenige Säure zuvor in Arsensäure verwandelt wurde.

Der Umstand, dass, bei Wiederholung der Versuche, die Reactionen für gleiche Mengen von arseniger Säure sich stets gleich stark zeigten, wird die nachstehenden Figuren rechtfertigen, welche eine Ansicht von der Stärke der Spiegel und des Anflugs zu geben versuchen.

Fig. 9.

Spiegel von 1 mg arseniger Säure.

Fig. 10.

Spiegel von $^1/_{10}$ mg arseniger Säure.

Fig. 11.

Spiegel von $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Fig. 12.

Anflug von $^1/_{100}$ mg arseniger Säure.

Bei Versuchen zur Ermittelung der Menge des Arsens, welche in der Reductionsröhre, als Spiegel, von einer gewissen Menge arseniger Säure resultirt, zeigte sich, dass hierauf die Menge der Flüssigkeit, welche auf einmal in die Gasentbindungsflasche eingegossen wird, von dem grössten Einflusse [1]) ist. Zwei, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Versuche gaben, durch Wägen der Röhre vor und nach dem Versuche, von 10 mg arseniger Säure 7 mg Arsen, welche 9·2 mg der ersteren entsprechen. Die Reductionsröhre war zweimal verengert und wurde

[1]) Dragendorff schiebt den Verlust auf die Bildung von starrem Arsenwasserstoff.

durch zwei Lampen erhitzt. Dauer des Versuchs $1^1/_2$ Stunden; es wurde auf einmal nie mehr als 1 mg arseniger Säure eingegossen. Wurde die arsenhaltige Lösung in grösserer Menge eingegossen, der Versuch in kürzerer Zeit beendet, so verminderte sich die Menge des Arsens auf 5 mg, in einem Falle sogar auf 3·5 mg [1]).

Ursprünglich wurde von Marsh empfohlen, den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bereiteten Auszug der organischen, auf Arsen zu untersuchende Massen, wenn nöthig nach vorgenommener Concentration durch Eindampfen, in das Gasentbindungsgefäss zu geben. Aber abgesehen davon, dass dies nur geschehen kann, wenn ausschliesslich auf Arsen zu untersuchen ist, dass ferner beim Eindampfen des Auszugs sich Chlorarsen verflüchtigen kann, und dass endlich in dem Auszuge Körper vorkommen können, welche das Auftreten von Arsenwasserstoffgas hindern, verursacht der Gehalt an organischen Substanzen in dem Auszuge meistens eine so starke Schaumbildung, dass ein Uebersteigen des Inhalts stattfindet, und der Versuch unausführbar wird. Auf eine Beschwichtigung des Aufschäumens durch Aufgiessen von Oel oder Zusatz von Weingeist, wie es

---

[1]) Es braucht wohl kaum auf die Bedeutung dieser Spiegel für die Ermittelung der Menge des Arsens in solchen Fällen, wo die Bestimmung desselben auf gewichtsanalytischem Wege nicht mehr möglich ist, hingewiesen zu werden. So konnte z. B. bei dem Seite 93 erwähnten Process Brandes-Krebs, durch eine Vergleichung jener Spiegel mit den aus den Leichentheilen des Bäckermeisters Krebs dargestellten Spiegeln, die Quantität des vorhandenen Arsens annähernd abgeschätzt werden. Es dürfte nicht uninteressant sein, hier beiläufig zu erwähnen, dass es bei diesem Processe Grote und mir auch gelungen ist, Arsen in dem Fussboden eines Zimmers unter Umständen nachzuweisen, welche die Möglichkeit des Nachweises *a priori* als im hohen Grade unwahrscheinlich machten. Das Arsen war dem Fussboden durch erbrochene Massen des Krebs, welchem seine Ehefrau wiederholt wenige Tropfen einer sehr schwachen Lösung von arseniger Säure (Aufguss von Fliegenstein) beigebracht hatte, mitgetheilt worden. Obgleich nun in dem Erbrochenen nach Lage der Sache nur sehr geringe Mengen von Arsen enthalten gewesen sein konnten, der Kranke sich nicht häufig und stets in ein neben seinem Bette befindliches Speibecken erbrochen, ausserdem die Frau das Uebergespritzte sogleich sorgfältigst entfernt hatte, und der Fussboden nach dem Tode des Krebs mehr als vierzig Mal mit Seife gescheuert war, konnten wir doch noch Spuren des Giftes an den beiden Stellen, wo das Speibecken gestanden hatte, nachweisen. 50 g Holz durch Abhobeln der einen Stelle entnommen, lieferten einen Spiegel, welcher, nach seiner Stärke zu urtheilen, $^1/_{100}$ mg arseniger Säure entsprach. 40 g Holz von der zweiten Stelle gaben einen Spiegel, welcher beiläufig $^1/_{50}$ mg arseniger Säure entsprach. Auch in dem Sande und Schmutze einer Fuge, welche sich in unmittelbarer Nähe der einen Stelle befand, war eine Spur Arsen nachzuweisen. Das Holz, sowie der Schmutz von anderen Stellen des Fussbodens, welche nicht mit den erbrochenen Massen in Berührung gekommen waren, enthielten keine nachweisbare Menge von Arsen.

vorgeschlagen wurde, ist mit Sicherheit nicht zu rechnen. Ueberdies soll Wasserstoffgas, das sich aus Flüssigkeiten entwickelt, worin organische Substanzen enthalten sind, braune Flecken auf Porzellan geben können.

Später empfahl man zur Bildung von Arsenflecken und Arsenspiegeln die Flüssigkeit zu benutzen, welche durch Behandeln der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten wird, nämlich diese in das Gasentbindungsgefäss zu bringen. Auch hierbei darf, begreiflich, nur die Untersuchung auf Arsen gefordert sein, auch hier können Körper vorhanden sein, welche die Bildung von Arsenwasserstoffgas hemmen, und dass die grosse Menge von Salzsäure, welche sich in dieser Flüssigkeit befindet, sehr lästig und störend sein muss, ergiebt sich aus Früherem.

Ausser den angeführten Gründen, welche gegen die unmittelbare Verwendung des Säureauszugs aus den zu untersuchenden Substanzen, und der mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Flüssigkeit zur Bildung von Arsenspiegeln und Arsenflecken sprechen, rieth aber noch ein anderer Grund von deren Benutzung ab. Nicht lange nach dem Bekanntwerden des Verfahrens von Marsh machten nämlich Pfaff und Thompson, unabhängig von einander, die interessante Entdeckung, dass es auch ein dem Arsenwasserstoffgase entsprechendes Antimonwasserstoffgas giebt, welches sich unter denselben Umständen bildet, unter denen das Arsenwasserstoffgas auftritt, und welches ganz dieselben Erscheinungen beim Erhitzen, Verbrennen u. s. w. zeigt, wie das Arsenwasserstoffgas. Bringt man z. B. in die Gasentbindungsflasche unseres Apparates, zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure, Antimonoxyd, Antimonchlorid oder Brechweinstein, so entweicht neben dem Wasserstoffgase auch Antimonwasserstoffgas; die Flamme des brennenden Gases erscheint weiss, setzt an hineingehaltenes Porzellan Flecken von metallischem Antimon ab, in der erhitzten Röhre entsteht ein Spiegel von Antimonmetall, und lässt man das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silber treten, so bringt es darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Alles wie beim Arsen!

Nach dieser Entdeckung von Pfaff und Thompson erschien natürlich das Verfahren von Marsh (Berzelius-Marsh) in hohem Grade trügerisch, besonders in Berücksichtigung, dass bei einer gemuthmaassten Vergiftung Brechweinstein als Brechmittel gegeben zu werden pflegt. Sollte daher das Verfahren nicht ganz verworfen werden, so mussten Mittel gefunden werden, die nach demselben erhaltenen Reactionen mit Sicherheit als Arsenreactionen zu erkennen, oder es musste ein Weg gefunden werden, das Antimon auszuschliessen. In der That wurden nun unterscheidende Kennzeichen der Arsenspiegel und Arsenflecken und der Antimonspiegel und Antimonflecken viele und so sichere gefunden, dass eine Verwechselung des Antimons mit Arsen nicht mehr denkbar war. Sie sind überflüssig geworden durch den

von Meyer ermittelten Weg, das Antimon als antimonsaures Natrium vollständig zu beseitigen (S. 164). Er ist eine der wichtigsten Errungenschaften der gerichtlichen Chemie; er kann unter allen Umständen betreten werden; es ist kein Grund vorhanden, ihn nicht einzuschlagen; es ist stets möglich und stets zweckmässig, eine von Antimon freie Flüssigkeit in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen; eine Verwechslung der Spiegel und Flecken des Arsens mit den Spiegeln und Flecken des Antimons kann daher bei der Untersuchung auf Arsen nicht mehr vorkommen [1]).

Wenn man nun aber auch auf Ausschliessung des Antimons hingearbeitet hat, immer wird man die Reactionen, welche durch das Verfahren Berzelius-Marsh erhalten worden sind, als Arsenreactionen zu constatiren haben, und der Richter fordert diese Constatirung. Dass in dem Folgenden, dem charakteristischen Verhalten des Arsenspiegels und der Arsenflecken, die charakteristischen, unterscheidenden Eigenschaften und das charakteristische, unterscheidende Verhalten des Antimonspiegels und der Antimonflecken hinzugefügt sind, ohngeachtet gesagt wurde, es könne bei der Untersuchung auf Arsen eine Verwechselung der Spiegel und Flecken dieses Metalls mit den Spiegeln und Flecken des Antimons nicht mehr vorkommen, weil man das Antimon ausschliesse, hat darin seinen Grund, dass man bei einer Vergiftung mit Antimonpräparaten, wenn Antimon gefunden ist, Antimonspiegel und Antimonflecken erzeugen kann, um das Vorhandensein dieses Metalls zu constatiren (siehe Nachweisung des Antimons).

Der in der Glasröhre entstandene Arsenspiegel ist starkglänzend, schwarzbraun oder braunschwarz, und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. — Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweis zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, und er bildet in den dünnsten Lagen keinen zusammenhängenden, glänzenden, braun durchscheinenden Ueberzug in der Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt.

Da das Antimonwasserstoffgas bei niederer Temperatur zersetzt wird als das Arsenwasserstoffgas, so bildet das antimonwasserstoff-

---

[1]) Vergl. meine Angaben oben Seite 164, Anmerkung. Uebrigens hat bereits vor Jahren Kubel bei einem Versuche, wo Schwefelantimon nach dem Verfahren von Meyer behandelt und die vom antimonsauren Natrium abfiltrirte Flüssigkeit, nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche des Apparates gebracht wurde, keinen Anflug von Antimon in der Reductionsröhre erhalten. — Berzelius hatte früher schon empfohlen, das rohe Schwefelarsen, behufs der Zerstörung der organischen Substanzen, mit Salpetersäure-Salz zu schmelzen; aber er liess Kalisalpeter nehmen, weil damals die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums noch nicht bekannt war.

haltige Wasserstoffgas beim Durchgange durch die erhitzte Röhre nicht allein hinter der erhitzten Stelle, sondern auch vor derselben einen Metallspiegel, wenn die Menge des Antimonwasserstoffgases nicht sehr gering ist.

Der Arsenspiegel lässt sich durch gelindes Erhitzen in dem Wasserstoffgasstrome äusserst leicht forttreiben, und es entweicht dabei viel Arsen mit dem Gase, so dass dasselbe unangezündet den charakteristischen Arsengeruch im hohen Grade verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich, bei der Verflüchtigung des Arsens, die Flamme sofort bläulich-weiss, und es entstehen starke Flecken auf in dieselbe gehaltenem Porzellan. — Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur, und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwickelung Antimonflecken auf Porzellan, weil nur dann nicht alles Antimon in der Röhre abgelagert wird. Das unangezündet entweichende Gas ist völlig geruchlos. Vor der Verflüchtigung ändert der Antimonspiegel an der erhitzten Stelle sein Aeusseres; er schmilzt nämlich zu kleinen glänzenden, wenigstens mit der Loupe erkennbaren Kügelchen, was bei dem Arsenspiegel nicht der Fall ist (Wöhler).

Die Flecken, welche das arsenwasserstoffgashaltige Wasserstoffgas bei der unvollständigen Verbrennung auf Porzellan hervorgebracht hat, die Arsenflecken, sind glänzend schwarzbraun, an dünnen Stellen braun oder schön hellbraun durchscheinend. Nur bei sehr bedeutendem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoffgas gleichen sie den Antimonflecken. — Die Antimonflecken erscheinen, wenn sie nicht zu dünn sind, sammetschwarz, nicht glänzend, und zeigen in der Mitte meistens einen weissen Anflug; sind sie sehr dünn, so haben sie Glanz, aber die Farbe ist auch dann nicht braun, sondern eisenschwarz oder dunkel graphitfarben, und nur an dem äussersten Saume lässt sich bräunlichgraue Färbung erkennen.

Die Arsenflecken werden beim Betupfen mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium sogleich aufgelöst — auf die Antimonflecken wirkt die Lösung nicht. Ein äusserst treffliches Unterscheidungsmittel, auf welches zuerst Bischoff aufmerksam gemacht hat. Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums darf kein freies Chlor enthalten, sie darf nicht nach Chlor riechen, nur nach unterchloriger Säure[1]). Ein Tropfen der Lösung wird mittelst eines Glasstabes neben einen Flecken gebracht, dann lässt man den Tropfen über den Flecken fliessen. Sollten beide Metalle vorhanden sein, so nimmt

[1]) Man bereitet sie durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, oder man giebt zu concentrirtem Chlorwasser eine Lösung von kohlensaurem Natrium, oder man fällt einen klaren, wässerigen Auszug aus Chlorkalk mittelst einer Lösung von Soda und filtrirt von dem abgeschiedenen kohlensauren Calcium ab.

das Arsen, als das flüchtigere Metall, den äussersten Saum des Fleckens ein, und es verschwindet dann dieser äussere braunschwarze Theil. Befindet sich bei dem Arsen eine geringe Menge Antimon, so wird der Flecken vollständig gelöst (Wackenroder[1]).

Bringt man, mittelst eines Glasstabes, auf einen Arsenflecken einen Tropfen Schwefelammonium, und erwärmt man die Stelle des Schälchens, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, so löst sich derselbe vollständig auf. Lässt man dann den Tropfen eintrocknen, was durch Blasen auf die erwärmte Stelle befördert wird, so bleibt ein rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. — Verfährt man auf gleiche Weise mit einem Antimonflecken, so wird ein orangerother Rückstand von Schwefelantimon erhalten. Ebenfalls ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, welches von H. Rose aufgefunden ist. — Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht, während das Schwefelantimon sehr leicht gelöst wird. — Eine Lösung von kohlensaurem Ammon löst, umgekehrt, das Schwefelarsen, wirkt nicht auf das Schwefelantimon.

Betupft man einen Arsenflecken mit Salpetersäure von 1·26 bis 1·30 specif. Gewicht, so entsteht eine Lösung von arseniger Säure. In dieser bringt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber[2]) oder eine Lösung von salpetersaurem Silber, nach vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak, den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber hervor. — Ein Antimonflecken verschwindet beim Betupfen mit der Salpetersäure ebenfalls, es entsteht eine Lösung oder eine von Antimonoxyd weisslich trübe Flüssigkeit, in welcher Silberlösung keine Reaction hervorbringt. — Der Versuch erfordert eine feine Hand. Die Salpetersäure wird mittelst eines dünnen Glasstabes auf einen möglichst starken Flecken gebracht und darauf ausgebreitet. Sollte nach einigen Minuten der Flecken nicht verschwunden sein, so setzt man noch ein wenig Säure zu. Gelindes Erwärmen des Schälchens, unter der Stelle, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, beschleunigt das Verschwinden. Sind dunkle Theilchen nicht mehr vorhanden, so setzt man vorsichtig, auf gleiche Weise wie die Salpetersäure, einen kleinen Tropfen der Silberlösung hinzu. War der Flecken ein Arsenflecken, so entsteht der gelbe Niederschlag entweder sogleich, oder nach dem Zugeben einer Spur von Ammoniak. Man bringt hierzu die verdünnte Ammoniakflüssigkeit mit dem Glasstäbchen an den Rand des Tropfens und lässt sie in diesen fliessen. Der gelbe Niederschlag kommt an der Berüh-

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 406.

[2]) Eine Lösung von salpetersaurem Silber, zu welcher man genau soviel (nicht mehr!) Ammoniakflüssigkeit gegeben hat, als zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags erforderlich ist.

rungsstelle der Flüssigkeiten zum Vorschein, und es lässt sich mit dem Glasstäbchen soviel in den Tropfen einrühren, als eben nöthig ist. Noch besser ist es, einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab über den Tropfen zu halten, so dass nur der Dunst der Ammoniakflüssigkeit auf den Tropfen wirkt. — Erwärmt man, wie angegeben, das Schälchen unterhalb der Stelle, wo der Flecken durch Salpetersäure zum Verschwinden gebracht ist, und bläst man auf die Stelle, so verdampft die Säure ohne zu kochen, und es bleibt ein weisser Anflug zurück, mag der Flecken ein Arsenflecken oder ein Antimonflecken sein. Im ersten Falle ist der Anflug arsenige Säure, resp. Arsensäure; bringt man einen Tropfen salpetersauren Silber-Ammoniaks auf die Stelle, so entsteht der bekannte gelbe oder braunrothe Niederschlag. Im anderen Falle ist der Anflug Antimonoxyd; ein Tropfen salpetersaures Silber-Ammoniak erzeugt auf der noch warmen Stelle einen dunkelschwarzen Flecken von Silberoxydul. Das Antimonoxyd oxydirt sich nämlich höher auf Kosten des Sauerstoffs des Silbersalzes (Bunsen, welcher Salpetersäure von 1·42 nehmen lässt). — Wird auf die Stelle des Schälchens, wo ein Arsenflecken durch Salpetersäure bei nicht hoher Temperatur oxydirt worden ist, ein Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, so entsteht eine citrongelbe Fällung von Schwefelarsen, während, wenn der Flecken ein Antimonflecken war, eine orangefarbene Fällung von Schwefelantimon auftritt.

Haben sich durch die vorstehenden Versuche die Flecken auf dem Porzellanschälchen als Arsenflecken zu erkennen gegeben, so sind begreiflich auch die Spiegel in den Reductionsröhren unzweifelhaft Arsenspiegel. Ohngeachtet dieser Gewissheit muss doch mindestens ein einziger, aber höchst wichtiger Versuch mit einem Spiegel angestellt werden. Es giebt nämlich für Arsen kaum etwas, was mehr charakteristisch wäre, als der Geruch, den dasselbe beim Verflüchtigen in der Luft verbreitet; diesen Geruch auftreten zu lassen, dazu eignet sich am besten ein Spiegel in dem engeren Theile der Reductionsröhre. Man ritzt die Reductionsröhre hinter der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, also in dem ausgezogenen Theile, vorsichtig mit einer flachen, scharfen Feile, oder mit einem Diamante, und bricht sie vorsichtig durch. Dann bringt man die äusserste offene Spitze des Endes der Röhre, wo der Spiegel liegt, in eine sehr kleine Flamme einer einfachen Spirituslampe. Die Flamme färbt sich einen Augenblick bläulichweiss, und man nimmt den charakteristischen, knoblauchartigen Geruch deutlich wahr, wenn man die erhitzte Stelle der Röhre rasch unter die Nase bringt. Stellt man den Versuch vorsichtig an, so geht bei demselben nur ein kleiner Theil des Spiegels verloren. Es ist dies, wie man sieht, derselbe Versuch, welcher mit dem aus einem Körnchen weissen Arseniks erhaltenen Spiegel angestellt wird (Seite 141).

Sind keine Flecken auf Porzellan erhalten worden, war es nur möglich, in zwei Reductionsröhren oder in einer zweimal verengerten

Reductionsröhre kleine Spiegel zu erhalten, oder hat man gar nur Anflüge bekommen, so ist der vorstehend beschriebene Versuch von noch grösserer Bedeutung, denn es kann dann der einzige Versuch sein, durch welchen sich die Ablagerung mit Sicherheit als Arsen erkennen lässt; er muss jedenfalls angestellt werden. In Rücksicht auf diesen Versuch habe ich schon oben Seite 173 gesagt, dass man bei dem Reductionsversuche, in unserem Apparate, wenn sich auch nur sehr geringe Spuren von Arsen zeigten, doch suchen müsse, zwei Anflüge zu bekommen. Selbstverständlich darf man einen zweiten Anflug nicht eher bilden, als bis der erste Anflug hinreichend deutlich und charakteristisch entstanden ist. Der leiseste Anflug giebt den Arsengeruch, wenn man mit Umsicht und Vorsicht verfährt. Ist nur ein einziger Anflug vorhanden, so theilt man denselben, indem man die Reductionsröhre nicht hinter dem Anfluge ritzt und abbricht, sondern an einer Stelle, auf welcher sich Anflug befindet. Der eine, kleinere Theil kann dann zu dem Versuche dienen, der andere Theil zu den Acten kommen. Es ist möglich gewesen, von einem solchen Theile des Anflugs aus $^1/_{100}$ mg arseniger Säure, den Arsengeruch noch deutlich wahrzunehmen. Auch beim Vorhandensein eines Spiegels ist natürlich durch Theilung ein für den Versuch ausreichendes Stück leicht zu erhalten.

Sind die Spiegel hinreichend stark genug, so lassen sich damit auch mehrere von den Versuchen anstellen, welche zur Erkennung der Arsenflecken oben angeführt wurden, so z. B. die Prüfung mit salpetersaurem Silber oder salpetersaurem Silber-Ammoniak. Um die Lösung in Salpetersäure zu bewerkstelligen, bringt man einen Tropfen der Säure auf ein Porzellanschälchen und hält die Reductionsröhre mit dem offenen engen Ende, wo sich der Spiegel befindet, in den Tropfen. Durch Capillarität wird meistens schon eine hinreichende Menge der Säure aufgesogen, wenn nicht, so hilft man saugend mit dem Munde nach. Der Spiegel löst sich, wenn die Säure hinreichend stark ist; durch vorsichtiges Einblasen lässt sich der Tropfen der Lösung auf das Porzellanschälchen bringen. Saugt man dann einen Tropfen Wasser auf, so kann die Röhre auch noch ausgespült werden. Die Prüfung mit Silberlösung wird nun so ausgeführt, wie es Seite 184 gelehrt wurde.

Die Prüfung einer Salpetersäure-Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ist wo möglich ebenfalls auszuführen, und sehr leicht lässt sich auch die Prüfung der Spiegel mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium bewerkstelligen; man saugt einen Tropfen davon in die Röhre (Seite 183).

Hat man Flecken auf Porzellan erhalten, hinreichend stark für alle wichtigen Versuche, und hat man die Versuche mit Erfolg angestellt, so steht dann begreiflich auch nichts entgegen, die Versuche mit den zugleich erhaltenen Spiegeln zu wiederholen.

Nach der Prüfung der Flecken und Spiegel wird nun zur Prüfung der Silberlösung geschritten, in welche man das aus unserem Apparate entweichende Gas geleitet hat, nachdem Flecken und Spiegel gebildet worden sind (Seite 173). Wie gesagt, bringen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, beide, in der Lösung von salpetersaurem Silber einen dunkeln Niederschlag hervor (Seite 181). So ähnlich hiernach auf den ersten Blick die Wirkung des Silbersalzes auf das Arsenwasserstoffgas und auf das Antimonwasserstoffgas zu sein scheint, so verschieden ist sie doch bei genauerer Betrachtung. Bei Einwirkung des Silbersalzes auf den Arsenwasserstoff wird sowohl der Wasserstoff desselben als auch das Arsen oxydirt, es scheidet sich deshalb metallisches Silber aus und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure, neben dem Ueberschusse an Silbersalz und freier Salpetersäure. — Von dem Antimonwasserstoffgase wird beim Eintreten in die Silberlösung nur der Wasserstoff oxydirt, das Antimon scheidet sich neben dem reducirten Silber, oder in Verbindung mit diesem, als Antimonsilber aus, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon.

Ist daher in der Silberlösung ein dunkler Niederschlag entstanden, so filtrirt man diesen ab und giebt dann zu der klaren Flüssigkeit, mit der grössten Behutsamkeit, Ammoniakflüssigkeit. Entsteht ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silber), so ist dadurch das Arsen unzweifelhaft nachgewiesen. Bei dem Zugeben der Ammoniakflüssigkeit lässt man am besten immer nur einen Tropfen derselben, auf einmal, vorsichtig auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit fallen, so dass zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten entstehen, eine obere ammoniakalische, eine untere saure. An der Berührungslinie der beiden Schichten zeigt sich dann zuerst die Ausscheidung des gelben Niederschlags, und durch vorsichtiges und allmäliges Vermengen der oberen Schicht mit der unteren, kann man leicht so viel Ammoniak zu der letzteren bringen, dass der entstehende Niederschlag permanent bleibt. — Hat man so den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber bekommen, so kann man das Silber aus der Flüssigkeit durch Salzsäure fortschaffen, das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen, dies auf einem Filter sammeln, in Ammoniak lösen, die Lösung verdampfen, und das Schwefelarsen zu Reductions-Versuchen verwenden. Auch andere Versuche können natürlich mit dieser Flüssigkeit angestellt werden.

Ist in der von dem dunklen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kein Arsen gefunden worden, muss der Niederschlag also durch Antimonwasserstoff hervorgebracht sein, so lässt sich in demselben das Antimon sehr leicht nachweisen. Er giebt nämlich das Antimon sehr leicht an eine siedende Lösung von Weinsäure ab und in dieser Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser (starkes) ein orangefarbener Niederschlag (Hofmann).

Es ist sehr überflüssig zu sagen, dass das früher so wichtige abweichende Verhalten der Silberlösung gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas jetzt ebenfalls die Bedeutung verloren hat. Man betrachte deshalb das Einleiten des Gases in die Silberlösung nur als Nebensache, denke nicht eher daran, dies zu thun, als bis man Spiegel und Flecken hinreichend erhalten. Dass eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silbersalzlösung habe, wie Lassaigne behauptet, glaube ich nicht; ich habe gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen.

Durch die im Vorstehenden ausführlich beschriebenen Versuche zur Erkennung des Arsens wird es unzweifelhaft erwiesen, ob Flecken und Spiegel von Arsen herrühren, ob überhaupt Arsen in der untersuchten Substanz vorhanden war, und wird namentlich auch eine Verwechselung von Arsen mit Antimon unmöglich. Alle die übrigen, in grosser Zahl vorgeschlagenen prüfenden Versuche haben keinen Vorzug vor diesen; einige stehen diesen sogar nach, weil sie weniger untrügerisch sind. Die folgenden mögen hier eine Stelle finden.

Legt man ein Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen, und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen, auf welchem man Flecken hat entstehen lassen, so verschwinden die Flecken, wenn sie Arsenflecken sind, sehr bald, aber nur äusserst langsam, wenn sie Antimonflecken sind (Cottereau). Durch das von dem Phosphor erzeugte Ozon wird nämlich das Arsen sehr rasch, das Antimon sehr langsam oxydirt (Schönbein). Die Stellen, auf denen sich die Arsenflecken befanden, röthen dann feuchtes Lackmuspapier stark, die Stellen, auf denen die Antimonflecken sich befanden, röthen dies Papier nicht (Schönbein).

Bringt man einige Körnchen Jod in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe ein Porzellanschälchen mit Metallflecken, so färben sich die Arsenflecken blassgelbbraun und dann in wenigen Minuten an der Luft gelbbraun. Diese Färbung verschwindet durch das Aussetzen an die Luft, rascher beim Anhauchen. — Antimonflecken färben sich unter gleichen Umständen carmeliterbraun, die Farbe geht jedoch bei Zutritt der Luft ins Orange über und ist beständig. — Bringt man, nachdem die gelben Flecken des Arsens durch Anhauchen verschwunden sind, starkes Schwefelwasserstoffwasser auf die Stelle, so kommen von neuem gelbe Flecken zum Vorschein, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich verschwinden. Die Flecken von Antimonjodid, welche, wie gesagt, an der Luft nicht verschwinden, werden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt und widerstehen dann lange Zeit der Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (Lassaigne).

Wenn man das Porzellanschälchen mit den Metallflecken über ein

anderes Schälchen deckt, worin sich ein Tropfen Brom befindet, so nehmen die Arsenflecken in kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an (verschwinden, J. O.), die Antimonflecken in noch kürzerer Zeit eine orangerothe Farbe. Beide Flecken werden an der Luft farblos, und man kann mit Schwefelwasserstoff, wie es eben beschrieben, darauf reagiren (Slater).

Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt Arsenflecken zimmetfarben und löst sie gleich darauf; Antimonflecken werden binnen 3 bis 4 Stunden nicht angegriffen. — Chlorsaures Kalium löst Arsenflecken nach und nach, Antimonflecken nicht. — Nitroprussidkalium löst, umgekehrt, die Antimonflecken, nicht die Arsenflecken (Slater).

Hat man noch einen Spiegel zur Verfügung, so kann damit der folgende Versuch angestellt werden. Man setzt die Reductionsröhre, in welcher sich der Metallspiegel befindet, mit einem Apparate in Verbindung, der trocknes Schwefelwasserstoffgas liefert, und lässt durch die Röhre einen so schwachen Strom des Gases gehen, dass dasselbe, beim Ausströmen angezündet, eben noch fortbrennt, indem man den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe gegen die Richtung des Gasstroms erhitzt. Es entsteht gelbes Schwefelarsen, wenn der Metallspiegel Arsen ist, orangefarbenes oder schwarzes Schwefelantimon, wenn derselbe Antimon ist (Pettenkofer, Fresenius).

Befestigt man nun die Röhre an einem Apparate, welcher trocknes Chlorwasserstoffsäuregas liefert (man hat nur nöthig, etwas Kochsalz in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen und gelinde zu erwärmen), und lässt man das Gas die Röhre durchstreichen, ohne dass man dieselbe erwärmt, so verschwindet das Schwefelantimon vollständig, indem Chlorantimon entsteht, das in dem Chlorwasserstoffgasstrome ausserordentlich flüchtig ist. Leitet man das entweichende Gas in etwas Wasser, so lässt sich dann in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen. — Das Schwefelarsen bleibt in dem Gasstrome völlig unverändert, da Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf dasselbe ist. Durch Aufziehen von etwas Ammoniakflüssigkeit in die Röhre kann man es behuf weiterer Untersuchungen leicht in Auflösung bringen (Fresenius).

Ich wende mich nun zu dem Reductionsverfahren von R. Fresenius und Babo. Dasselbe gründet sich darauf, dass sowohl aus Schwefelarsen, als aus arsensaurem Natrium, Arsen reducirt wird, wenn man dieselben mit einem Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natrium schmilzt, und dass man das Arsen als spiegelglänzendes Sublimat erhält[1]). Bei der Reduction des Schwefelarsens bildet sich

[1]) Es wird überhaupt das Arsen durch Cyankalium und kohlensaures Natrium aus allen Arsensäure-Salzen, auch allen Arsenigsäure-Salzen reducirt,

Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium); bei der Reduction des Arsensäure-Salzes entsteht aus dem Cyankalium cyansaures Kalium.

Man erhitzt die Flüssigkeit, welche bei Anwendung des Reductionsverfahrens von Berzelius-Marsh in den Gasentwickelungs-Apparat gebracht wird, also die Flüssigkeit β, mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure, um die vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren (Seite 160), verjagt die überschüssige schweflige Säure vollständig und leitet dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas. Es fällt gelbes Schwefelarsen (Tersulfid: As_2S_3) nieder, natürlich frei von anderen Schwefelmetallen und auch frei von organischen Substanzen. Man sammelt es auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es noch feucht, auf dem Filter, durch Aufgiessen von Ammoniakflüssigkeit, lässt die Lösung in ein Porzellanschälchen fliessen und verdampft sie zur Trockne, wo das Schwefelarsen zurückbleibt. Man braucht nur das Schälchen tarirt zu haben, um mit Leichtigkeit das Gewicht des Schwefelarsens bestimmen zu können.

Man dampft hierauf über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen[1]), weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt soviel (nicht mehr) zerriebenes, reines, wasserfreies kohlensaures Natrium hinzu, dass die Masse alkalisch ist, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen.

Die Masse vermischt man nun mittelst eines Achatpistills oder eines glatten, abgerundeten, dicken Glasstabes, mit dem mehrfachen Volumen eines fein zerriebenen, wohlgetrockneten Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natrium und 1 Theil Cyankalium.

Den Reductionsapparat zeigt Fig. 13. *a b* ist der bekannte, von Kipp construirte, constante, sich selbst regulirende Gasentwickelungsapparat, der auf demselben Princip beruht, wie der auf Seite 22 abgebildete Apparat und mit etwa haselnussgrossen Stücken von weissem Marmor und reiner verdünnter Salzsäure zur Kohlensäure-Entwicke-

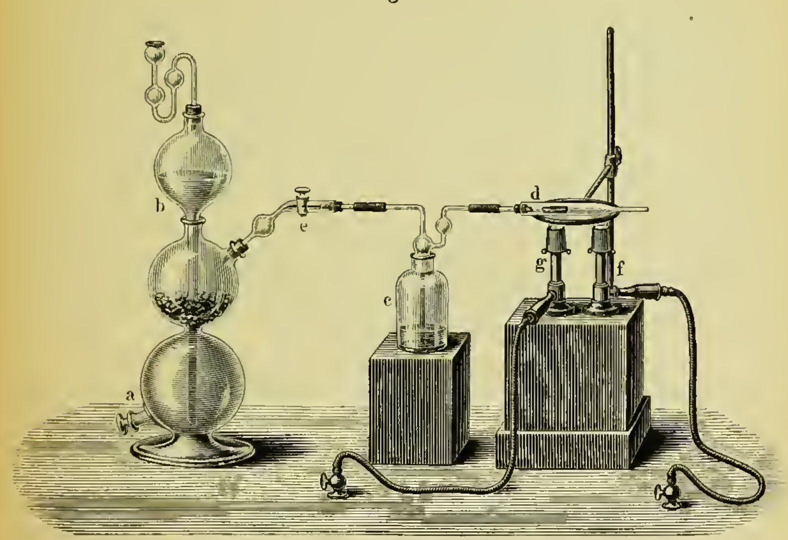
---

und es wird das Arsen als Sublimat erhalten, wenn aus den Salzen die Metalle entweder nicht zugleich reducirt werden, oder aber, wenn die Salze zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze das Arsen vollständig oder theilweise entlassen. Für unseren Zweck ist dies ohne Belang.

[1]) Wenn in dem Gemisch noch eine Spur von Salpetersäure oder von einem Nitrate zurückbleibt, so kann beim Erhitzen mit Cyankalium leicht eine Explosion eintreten. Mir ist bei sorgfältigem Arbeiten nie Derartiges vorgekommen.

lung beschickt wird[1]). *c* ist eine Drechsel'sche Gaswaschflasche; sie ist in der aus der Zeichnung sich ergebenden Weise mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate verbunden und enthält etwas concentrirte reine Schwefelsäure zum Trocknen des Gases, gestattet auch

Fig. 13.



gleichzeitig die Controle der Stärke der Gasentwickelung[2]). *d* endlich ist die Reductionsröhre, welche aus bleifreiem, schwer schmelzbarem

Fig. 14.



Glase (Elementenanalysenglase) besteht und in Fig. 14 in $^1/_2$ ihrer natürlichen Grösse abgebildet ist.

Will man nun zum Reductionsversuche schreiten, so schüttet man das obige pulverige, trockne Gemisch in ein kleines Schiffchen von Porzellan, wie solches zur Aufnahme der Substanz bei organischen Elementaranalysen dient (in Fig. 15, a. f. S., in natürlicher Grösse dar-

---

[1]) Dass man sich statt des Kipp'schen Apparates auch des Fig. 22 abgebildeten Apparates oder einer einfachen Gasentwickelungsflasche mit Trichterröhre und Ableitungsröhre bedienen kann, liegt auf der Hand.

[2]) Statt dieser Gaswaschflasche kann selbstverständlich auch eine Woulf'sche oder eine einfache Kochflasche benutzt werden.

gestellt), schiebt dieses dann in die Reductionsröhre so weit hinein, dass sein der Waschflasche zugewandtes Ende etwa 4 cm von dem Ende jener absteht, verbindet hierauf die so beschickte Röhre vorsichtig, so dass aus dem Porzellanschiffchen nichts von dem Gemische in die Reductionsröhre fällt, mit der Waschflasche und legt sie endlich auf den breiten Ring eines Lampenstativs, wie sich aus der Zeichnung ohne weitere Erläuterung ergiebt. Nun öffnet man den Hahn *e* des Kipp'schen Apparates, so dass ein mässiger Strom Kohlensäure entweicht, entwässert in diesem das Gemenge im Schiffchen auf das Sorgfältigste und treibt jede dabei sich zeigende Spur von Feuchtigkeit aus der Röhre heraus. Man erwärmt dazu die Röhre gelinde in ihrer ganzen Länge, indem man mit der Flamme einer einfachen Spirituslampe oder einer kleinen Gasflamme hin und her geht. Ist jeder Hauch von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangsamt man durch Drehen des Hahnes den Gasstrom so, dass die einzelnen Gasblasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, und erhitzt nun zunächst die Stelle der Röhre nahe vor der Wölbung mittelst der breiten Flamme eines Maste'schen Brenners *f* (oder einer Argand'schen Spirituslampe) bis zur Rothgluth, und dann erst mittelst eines gleichen Brenners *g* den Theil der Röhre, wo sich das Gemisch befindet, allmälig gegen die Richtung des Gasstromes fortschreitend, bis dasselbe zum Schmelzen kommt, wobei man sorgfältigst darauf achtet, dass kein Verspritzen der Reductionsmischung stattfindet[1]). Das reducirte und verflüchtigte Arsen setzt sich nahe der Wölbung der Röhre, oder in der Wölbung, als glänzender Spiegel an. Wenn der Spiegel an Intensität nicht mehr zunimmt, so ist der Versuch als beendet anzusehen. Nach beendeter Reduction schneidet man die Röhre vor dem Spiegel ab, verstopft sie, versiegelt sie und giebt sie zu den Acten.

Fig. 15.

Früher hielt man es für unbedenklich, bei dem Versuche das Reductionsgemisch direct in die Röhre hineinzubringen. Nachdem aber kürzlich H. Fresenius in einer höchstbeachtenswerthen Abhandlung[2]) in sämmtlichen ihm zur Verfügung stehenden Glassorten Arsen nachgewiesen und zugleich gezeigt hat, dass, wenn man darin ein arsenfreies Gemisch von Soda und Cyankalium so erhitzt, wie es bei dem Fresenius-Babo'schen Reductionsversuche geschieht, regelmässig

---

[1]) Da die alkalische Schmelze die Glasur des Porzellanschiffchens stark angreift und dann in den Scherben eindringt, so muss man zu dem Versuche jedesmal ein neues Schiffchen, mit völlig unversehrter Glasur, benutzen.

[2]) „Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen,“ Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. XXII, S. 397.

in der Röhre Arsenspiegel entstehen, ist es unerlässlich, so lange kein arsenfreies Glas zur Verfügung steht, das Gemisch vor der unmittelbaren Berührung mit der Reductionsröhre zu bewahren. Aber auch so wird man nur dann, wenn man das Schiffchen nicht mit einer zu grossen Menge des Gemisches beschickt, dieses recht vorsichtig austrocknet und nicht über die Gebühr erhitzt, um jedes Verspritzen desselben und so locale Aufschliessung des Glases zu vermeiden, ein völlig zuverlässiges, unantastbares Resultat erwarten dürfen[1]). Das Erhitzen der Röhre an zwei Stellen, in angegebener Weise, ist durchaus erforderlich, wenn nicht ein namhafter Theil des reducirten Arsens sich in dem Gasstrome verflüchtigen soll. Erhitzt man nämlich auch den nahe der Wölbung gelegenen Theil der Röhre zum Glühen durch eine recht breite Flamme, so werden die in dem Gasstrome etwa vorhandenen, durch Abkühlung entstandenen, suspendirten Arsentheilchen, die sonst aus der Glasröhre fortgeführt würden, wieder in expandirten Arsendampf verwandelt, und es schlägt sich aus diesem, indem er mit der kalten Glaswandung in Berührung kommt, das Arsen nieder. Von Bedeutung ist endlich, dass man mit dem Erhitzen des Reductionsgemisches erst dann beginnt, wenn bereits eine kleine Strecke der

---

[1]) Auch ich habe mich bislang vergeblich bemüht, ein arsen- und bleifreies, schwer schmelzbares Glas zu erhalten. Alle von mir untersuchten Sorten (die eine davon enthielt sogar 0·4 Proc. Arsen!!) gaben, wenn das Reductionsgemisch darin erhitzt wurde, mehr oder weniger starke Arsenspiegel; ja schon wenn das Glas in fein gepulvertem Zustande im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, traten Spiegel auf, übereinstimmend mit den Wahrnehmungen von H. Fresenius. Die Bräunung, die in der Regel bei dem Marsh'schen Versuche entsteht an der Stelle, wo die Röhre von der Flamme getroffen wird, wenn auch kein arsenwasserstoffhaltiges Gas hindurchstreicht, ist W. Fresenius geneigt, für Arsen zu halten. Ich halte diese Annahme in Anbetracht dessen, dass dieser Spiegel (wenn ich die anscheinend durch das ganze Glas gehende Bräunung so bezeichnen darf) sich nicht verflüchtigen lässt, für unwahrscheinlich, glaube vielmehr, dass hier reducirtes Silicium aus dem Glase (vielleicht auch aus Siliciumwasserstoff, welcher sich aus dem Zink, bei einem Siliciumgehalte desselben, entwickeln kann) vorliegt. Eine Verwechselung des in Rede stehenden Spiegels mit dem aus Arsenwasserstoff sich bildenden erscheint mir unmöglich, da letzterer stets hinter der erhitzten Stelle erscheint und sich auch mit Leichtigkeit im Wasserstoffstrome weiter treiben lässt.

Der Arsengehalt der angewandten Glasapparate muss begreiflich auch bei den vorbereitenden Operationen, die bei Untersuchungen auf Arsen vorkommen, berücksichtigt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, unter Umständen die allergrössesten Irrthümer zu begehen. Namentlich ist das Erhitzen von alkalischen Flüssigkeiten in Glasgefässen zu vermeiden, da nach den Versuchen von W. Fresenius auch dabei die Möglichkeit einer Aufnahme von Arsen aus dem Glase nicht ausgeschlossen ist. Glücklicher Weise ist jedoch nach anderen Versuchen desselben Chemikers, eine solche bei sauren Flüssigkeiten „kaum zu befürchten“, wenn nicht, wie ich glaube, ausgeschlossen.

Röhre vor demselben zum Glühen erhitzt wurde, weil sonst leicht auch ein Anflug in der Röhre vor dem Gemenge entsteht[1]).

Soll das Schwefelarsen unmittelbar, ohne es mit Salpetersäure oxydirt zu haben, zu dem Reductionsversuche verwandt werden, wie es ursprünglich vorgeschlagen wurde, so wird dasselbe mit etwa dem Zehnfachen des Gemenges aus 3 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Natrium und 1 Theil Cyankalium gemischt, und dann wird mit dem Gemische genau so verfahren, wie es eben beschrieben. Die unmittelbare Verwendung des Schwefelarsens ist indess nicht so empfehlenswerth. Wie nämlich H. Rose gefunden hat, wird bei dem Schmelzen des Schwefelarsens, As_2S_3, mit Cyankalium, nicht alles Arsen im reducirten Zustande erhalten, sondern es entsteht zugleich ein Sulfosalz, auf welches das Cyankalium nicht einwirkt, und ist dem Schwefelarsen eine gewisse Menge Schwefel beigemengt, so findet gar keine Reduction statt. Das zur Reduction nach dem Verfahren von Fresenius und Babo bestimmte Schwefelarsen muss deshalb frei sein von beigemengtem Schwefel, darf z. B. nicht aus einer Lösung gefällt sein, welche das Arsen als Arsensäure enthält. Aus diesem Grunde hat man die Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure durch schweflige Säure, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff, durchaus vorzunehmen.

Das Verfahren Fresenius-Babo datirt aus der Zeit, wo man das Antimon nicht zu beseitigen, wenigstens nicht mit aller Sicherheit vollständig zu beseitigen wusste. Zu jener Zeit war es als ein grosser Vorzug dieses Reductionsverfahrens zu betrachten, dass nach demselben ein Antimonspiegel nicht erhalten wird, wenn auch die Reductionsmasse nicht frei ist von Antimonverbindungen. Allerdings wird das Antimon ebenfalls reducirt, aber das reducirte Metall verflüchtigt sich nicht und hält nicht das Arsen zurück. Auch die Gegenwart von Zinn schadet nicht. Sind Antimon und Zinn vorhanden, so finden sie sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Rückstandes aus der Reductionsröhre. Dieser Vorzug des Verfahrens hat jetzt die Bedeutung verloren, und in Folge der oben beregten Wahrnehmungen von H. Fresenius ist es unleugbar, zur Zeit, wo kein arsenhaltiges Glas zur Verfügung steht, nicht nur complicirter geworden, sondern bietet auch, in Anbetracht der nie völlig ausgeschlossenen Möglichkeit stellenweiser Aufschliessung des Glases durch das Reductionsgemisch, den früheren Grad von Sicherheit nicht mehr dar.

Die Reduction des Schwefelarsens und des oxydirten Schwefelarsens, der Arsensäure des arsensauren Natriums (Seite 190), durch Cyankalium,

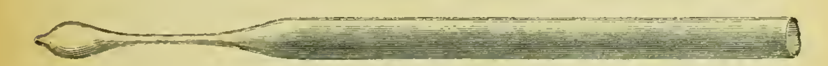
---

[1]) Vergleiche in dieser Beziehung die Abhandlung von W. Fresenius: „Ueber die richtige Ausführung und Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens“ in Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. XX, S. 522.

lässt sich recht gut und einfacher als in dem Apparate von Fresenius und Babo, nach J. Otto, in einer Glasröhre von der in Fig. 16 gezeichneten Gestalt bewerkstelligen.

Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung oder arsenhaltige Masse in die Kugel und überschüttet sie darin mit dem ebenfalls

Fig. 16.



völlig trocknen, gepulverten Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natrium. Die Kugel darf davon nur etwa zur Hälfte angefüllt werden. Mit Hülfe von Fliesspapier, das man um eine Stricknadel gewickelt hat, wird nun zuvörderst der engere Theil der Röhre auf das Sorgfältigste von Staub befreit. Hierauf erhitzt man die Kugel erst nur so stark, dass jede Spur von Feuchtigkeit, die etwa noch vorhanden ist, entweicht, und entfernt diese ebenfalls mit Hülfe der Nadel nnd Fliesspapier. Wenn der enge Theil der Röhre völlig trocken und blank erscheint und auch hinreichend wieder abgekühlt ist, steigert man die Temperatur der Kugel bis zum Schmelzen des Inhalts und erhält sie einige Zeit in dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt auf und bildet in dem engeren Theile der Röhre einen Spiegel von ausgezeichneter Reinheit, wenn eben das Glas vollkommen gereinigt worden und vollkommen trocken war (Fig. 17). Ich em-

Fig. 17.



pfehle, gegen das Ende der Operation, die Hitze mit Hülfe des Löthrohrs oder, noch besser, des Glasbläsertisches oder des Gasgebläses zu verstärken, und kann versichern, dass man treffliche Arsenspiegel erhält. — Wenn man nicht Schwefelarsen zu dieser Reduction benutzen will, so kann man den von Salpetersäure völlig freien Rückstand im Porzellanschälchen (Seite 190), anstatt mit kohlensaurem Natrium, mit Kalkwasser übersättigen, wodurch man beim Verdampfen ein pulverförmiges Calciumsalz erhält, das sich sehr leicht mit Cyankalium und Soda mischen lässt, und aus welchem das Arsen ebenso leicht und vollständig reducirt wird, wie aus arsensaurem Natron.

Man erkennt leicht, was Fresenius und v. Babo veranlasst hat, diese einfache Art und Weise der Reduction nicht zu empfehlen. Die Verdampfung des Arsens erfolgt bei derselben in atmosphärischer Luft; Spuren des Metalls können deshalb, in Folge von Oxydation, der Beobachtung entgehen. Daher die Anwendung des Apparates, in welchem die Verflüchtigung des Arsens in einem schwachen Strome Kohlen-

säuregas vor sich geht. Vielleicht lässt sich der Verlust in jenem Falle gänzlich vermeiden, wenn man dem Gemische eine kleine Menge kohlensauren Calciums zusetzt, welches beim Glühen Kohlensäure ausgiebt.

Für den Reductionsversuch in dem Glasröhrchen kann eine geeignete Arsenverbindung auch unmittelbar aus der Flüssigkeit β erhalten werden, und man mag diese Verbindung darstellen, im Fall von der Flüssigkeit noch übrig ist, nachdem durch das Verfahren Berzelius-Marsh Arsen gefunden wurde. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, macht sie durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und setzt hierauf Magnesiaflüssigkeit zu (Seite 19, Anmerkung 2). Es scheidet sich, eventuell bei längerem Stehen, arsensaures Ammon-Magnesium körnig krystallinisch aus. Dasselbe im Porzellantiegel vorsichtig, allmälig erhitzt, bis zur Entfernung des Ammoniaks und Wassers, hinterlässt pyroarsensaures Magnesium, welches mit Cyankalium geschmolzen einen ausgezeichneten Arsenspiegel liefert.

Der Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium wird nicht auf einem Filter gesammelt; man lässt ihn in einem spitz zugehenden Glase entstehen, sich ablagern, saugt die Flüssigkeit mit einer Pipette ab und wäscht ihn mit ammoniakalischem Wasser in dem Glase aus. Die an der Glaswand haftenden Theilchen werden mit einem Federbarte abgerieben und zum Niedersinken gebracht. Schliesslich wird die trübe Flüssigkeit in den Tiegel gebracht, eingetrocknet, der Rückstand erhitzt. Die kleinste Menge Niederschlag lässt sich so sammeln und frei von organischer Substanz (Papierfasern) erhalten.

Nachweisung von Antimon und Zinn. — Die beiden Metalle sind, wie wir wissen, in dem Rückstande α zu suchen, dem Rückstande, welcher eventuell bleibt, wenn man nach Meyer's Verfahren den Rückstand B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt (Seite 166 [1]). Er besteht eventuell aus pyroantimonsaurem Natrium und Zinnoxyd und befindet sich auf einem kleinen Filter, da er durch ein solches von der arsenhaltigen, nämlich arsensaures Natrium enthaltenden Lösung (β) getrennt wurde.

Das sorgfältig ausgewaschene Filter mit dem Rückstande wird getrocknet und in einem kleinen Porzellantiegel unter Zutritt der Luft allmälig so stark erhitzt, dass das Papier vollständig verbrennt. Das antimonsaure Natrium und Zinnoxyd bleiben, gemengt mit der Spur Asche des Filters, zurück. Man giebt dann Cyankalium in kleinen Stücken in den Tiegel und erhitzt ihn bis zum Schmelzen dieses Salzes und bis zum anfangenden Glühen. Es erfolgt resp. die Reduction des

[1] Man erinnere sich, dass der Rückstand α auch Spuren von Kupferoxyd enthalten kann (Seite 166, Anm. 1).

Antimons aus dem antimonsauren Natrium und des Zinns aus dem Zinnoxyd mit grosser Leichtigkeit. Die Schmelze färbt sich dabei dunkel, und wenn nicht zu kleine Mengen von Zinn vorhanden sind, werden grössere glänzende Metallkügelchen sichtbar [1]).

Nach dem Erkalten weicht man den Inhalt des Tiegels mit Wasser auf, das festsitzende Metall zuletzt mit einem spitzen Messer vorsichtig ablösend, und spült ihn in ein Schälchen, worin sich das Metall leicht und vollständig ablagert, abgewaschen, getrocknet, auch gewogen werden kann. Die abgehenden Flüssigkeiten vereinigt man, wie immer in solchen Fällen, in einem Glase, damit keine Spur des Metalls verloren geht.

Man übergiesst nun das Metall in dem Schälchen oder in einem Digerirfläschchen mit ein wenig Salzsäure und erwärmt. Ist es Zinn, so lösen sich die feineren Partikelchen sogleich, und man erhält eine Lösung (von Zinnchlorür), in welcher sich das Vorhandensein von Zinn mit grosser Sicherheit darthun lässt.

Man giesst einige Tropfen der Lösung in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid; es entsteht eine weisse Fällung (Quecksilberchlorür), welche sich auf vermehrten Zusatz der Zinnlösung grau färbt, in Folge der Reduction von Quecksilber. Die leiseste Spur von Zinn giebt sich auf diese Weise zu erkennen; selbst der graue Anflug, welcher nach dem Aufweichen der Schmelze fest am Tiegel haftet, kann so, nachdem er in ein paar Tropfen Salzsäure gelöst worden, als Zinn erkannt werden. Dass bei sehr kleinen Mengen von Zinn nur die weisse Trübung entsteht, ist klar.

Eine neutrale Goldchloridlösung wird durch die Zinnlösung dunkel gefärbt, durch Reduction von Gold (bei weitem nicht so empfindlich wie die Quecksilberchloridlösung).

Giebt man ein paar Tropfen der Lösung in ein Probirglas, und fügt man Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag von Einfach-Schwefelzinn; erhitzt man aber die Lösung vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit ein paar Tropfen Salpetersäure, um das Zinnchlorür in Zinnchlorid zu verwandeln, so erhält man dann auf Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

Dass die grösseren Zinnkügelchen, unter Wasser in der Achatreibschale gerieben, sich ausplätten lassen und glänzende Flittern geben, versteht sich von selbst.

Ist durch den negativen Erfolg der angegebenen Versuche die Abwesenheit von Zinn dargethan, so erwärmt man das Metall, das dann Antimon sein muss, in dem Schälchen mit Salzsäure, unter Hinzufügung von einigen Tropfen Salpetersäure. Es löst sich unter

---

[1]) Aus etwa vorhandenem Kupferoxyd wird das Kupfer als rothes Metall reducirt.

lebhafter Reaction zu einer Lösung von Antimonchlorür oder Antimonchlorid [1]).

Man verjagt die überschüssige Salpetersäure in gelinder Wärme und verdünnt den Rückstand mit Wasser. War die Menge des Metalls nicht zu gering, so zeigt sich eine weisse Trübung durch Ausscheidung von basischem Antimonchlorür (Algarothpulver) oder Pyroantimonsäure. Salzsäure beseitigt diese Trübung, und in der erhaltenen Lösung entsteht dann durch Schwefelwasserstoffwasser der charakteristische Niederschlag von orangefarbenem Schwefelantimon.

Es ist nicht erforderlich, noch mehr Versuche anzustellen. Dass man dergleichen anstellen kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Man kann z. B. Antimonwasserstoffgas entwickeln, indem man von der Lösung in den Apparat von Berzelius-Marsh bringt [2]), um Antimonspiegel und Antimonflecken zu erzeugen. Wie diese zu prüfen, ist Seite 182 u. f. angegeben. Wird ein Tropfen der Lösung auf Platinblech gebracht und das Platin in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen berührt, so entsteht auf dem Platin ein brauner oder schwarzer Flecken.

Das angegebene Verfahren zur Nachweisung von Zinn und Antimon führt so leicht und sicher zum Ziele, dass das folgende Verfahren nur zum Ueberflusse mitgetheilt werden mag.

Man löst α, auf dem Filter, noch feucht, in Salzsäure, indem man diese Säure, wenig verdünnt und erwärmt, auftröpfelt. Damit man nicht zu viel Säure verbrauche, giesse man das Abgelaufene auf das Filter zurück, wenn auf diesem noch Ungelöstes vorhanden sein sollte. Die Lösung, mit dem Aussüsswasser, wird in einem Schälchen in gelinder Wärme eingedampft, um sie von dem grossen Ueberschusse an Salzsäure zu befreien.

---

[1]) Ist Kupfer vorhanden, so wird dieses ebenfalls als Chlorid gelöst. Die Lösung ist dann grün. Für den Fall, dass Kupfer und Antimon vorliegen, behandelt man die Metalle mit concentrirter Salpetersäure, verdampft den Ueberschuss derselben und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung enthält salpetersaures Kupfer. Das ungelöst Bleibende enthält das Antimon als Antimonoxyd resp. Antimonsäure. Es kann durch Behandlung mit Königswasser in eine Lösung von Antimonchlorid übergeführt werden.

[2]) Nur dürfen in der zum Trocknen des Wasserstoffgases dienenden Chlorcalciumröhre Kalistückchen nicht enthalten sein, weil, wie Dragendorff zuerst gezeigt hat, festes Aetzkali zersetzend auf Antimonwasserstoffgas einwirkt. Leitet man Antimonwasserstoffgas über Aetzkali, so überzieht sich dieses mit einer dunklen, metallglänzenden Schicht, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Kalium und Antimon besteht (S. 164, Anm.). Man bringe auch nicht zu grosse Mengen antimonhaltiger Flüssigkeit auf einmal in den Marsh'schen Apparat, da sonst viel Antimon sich als solches ausscheidet, nicht in Antimonwasserstoff übergeführt wird. Auch unter günstigsten Bedingungen tritt nur ein Theil des Antimons als Antimonwasserstoff auf. Von 0·003 g in Salzsäure gelösten Antimonoxyds schieden sich bei einem von Reichardt angestellten Versuche 0·001 g metallisches Antimon, neben dem Zink ab.

In die eingedampfte, mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit legt man nun, in dem Schälchen, ein Stück von einem Stäbchen reinen Zinks. Antimon sowohl als Zinn werden dadurch metallisch abgeschieden in der Form schwerer schwarzer Flocken oder eines schwarzen Ueberzugs auf dem Zinke. Man spült oder schabt nach etwa 12 Stunden diesen Ueberzug ab, nimmt das Zink aus der Flüssigkeit, wäscht die schwarze Fällung durch Aufgiessen von Wasser ab und behandelt sie dann ebenso wie das durch Reduction mit Cyankalium erhaltene Metall, nämlich man digerirt sie erst mit Salzsäure und, was diese ungelöst lässt, mit Salpetersalzsäure. Die Prüfung der Zinnlösung und Antimonlösung ist begreiflich auch wie oben mitgetheilt.

Untersuchung des Rückstandes A. — Dieser enthält, wie wir von Seite 161 wissen, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle des Niederschlags N, also resp. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Für die weitere Untersuchung dieser Schwefelmetalle ist es sehr gut, sie nicht auf einem Filter zu haben und sie von den organischen Substanzen zu befreien, die auch ihnen meistens noch anhängen.

Ist man sicher, dass Schwefelquecksilber nicht vorhanden, so giebt man den Rückstand A mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in einen Porzellantiegel und bewerkstelligt in diesem die vollständige Verbrennung des Papiers nach den Regeln der Kunst. Der Tiegel enthält dann die Umwandlungsproducte des Schwefelbleies oder Schwefelkupfers, frei von organischer Substanz, nur gemengt mit der Asche des Papiers, welche die weitere Untersuchung nicht beeinträchtigt (siehe unten).

Muss auf Schwefelquecksilber Rücksicht genommen werden, so bringt man den Rückstand mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in ein Schälchen von passender Grösse, übergiesst ihn mit Salzsäure, erwärmt und setzt nach und nach chlorsaures Kalium hinzu, bis das Papier vollständig zerstört ist. Man nimmt also mit dem Rückstande dieselbe Operation vor, welche mit den auf Metallgifte zu untersuchenden Substanzen zuerst vorgenommen wird (S. 142 u. f.). Die Schwefelmetalle werden dabei mit Leichtigkeit oxydirt und ihre Metalle als Schwefelsäuresalze oder Chloride gelöst.

Ist der Zweck erreicht, so dampft man die Flüssigkeit stark ein, um sie von der überschüssigen Säure möglichst zu befreien, dann verdünnt man sie mit Wasser und fällt aus der Flüssigkeit die Metalle als Schwefelmetalle, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei kommt nun die Farbe und Beschaffenheit der Schwefelmetalle, die S. 158 u. 159 angedeutet wurde, deutlicher zum Vorschein. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken bald nieder; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, lagert sich weniger leicht ab, wenn die Fällung kalt ausgeführt wird; die Flüssigkeit bleibt

lange braun. Bei heisser Fällung wird das Schwefelkupfer dunkler und dichter; sie ist daher stets zu empfehlen.

Nach der vollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoffgas lässt man absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Aufrühren in Wasser, Absetzenlassen und Decantiren aus. Spitz zugehende Champagnergläser oder diesen ähnliche Gläser (grosse Probirgläser) sind für dies Auswaschen sehr geeignet. Schliesslich spült man den Niederschlag in ein Schälchen und trocknet ihn an einer warmen Stelle ein. Da eine Gewichtsbestimmung immer erwünscht ist, so tarire man das Schälchen vorher.

Bei Schwefelblei und Schwefelquecksilber gelingt das Sammeln des Niederschlags in angegebener Weise sehr leicht. Das flockige Schwefelkupfer lagert sich nicht fest ab, beim Abgiessen gehen leicht einzelne Flocken desselben weg, aber mit Geduld gelingt es auch bei diesem, das Auswaschen durch Decantiren zu erreichen. Man vereinige aber in jedem Falle sämmtliche abgegossenen Flüssigkeiten in einem grossen Becherglase, um Theilchen von abgeschlämmtem Niederschlage noch zu erhalten.

Auch das Sammeln des Niederschlags in einem kleinen Trichter, dessen Röhre mit Asbest oder Glaswolle verstopft ist, hat sich mir recht zweckmässig und empfehlenswerth erwiesen. Man macht aus faserigem, geklopftem Asbest oder Glaswolle einen kleinen Tampon, schiebt diesen lose oben in die Röhre des Trichters und hat dann die erforderliche Vorrichtung. Ein paar Versuche lehren bald, dass der Tampon locker sein muss und nicht fest eingedrückt werden darf, damit das Filtriren gehörig erfolge. Einige Tropfen Wasser, welche man aufgiesst, um den Tampon zu befeuchten, lassen sogleich erkennen, ob derselbe gut beschaffen. Man decantirt die Flüssigkeit von dem zu sammelnden Niederschlage, so weit es angeht, rührt dann den Niederschlag auf und bringt denselben auf den Trichter. Die Filtration erfolgt dann langsam, aber sicher. Der Niederschlag sinkt von selbst in die Spitze, adhärirt am Glase nur wenig und das Auswaschen gelingt sehr leicht. Der feuchte Niederschlag wird mittelst eines kleinen Platinspatels aus dem Trichter genommen und in ein Porzellanschälchen gebracht, der Rest mit der Spritzflasche abgespült und ebenfalls in das Schälchen gegeben, worin man ihn dann beliebig eintrocknet.

Nachweisung des Quecksilbers, Bleies und Kupfers. — Der auf vorstehende Weise erhaltene, im Schälchen getrocknete Niederschlag wird in dem Schälchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und damit erwärmt. Findet keine Einwirkung statt, bleibt der Niederschlag schwarz, so ist er Schwefelquecksilber. Es wird dabei vorausgesetzt, dass er durch sorgfältiges Auswaschen von der chloridhaltigen Flüssigkeit, aus welcher er niedergefallen, vollkommen befreit war, sonst kann Lösung erfolgen. Man giebt nun Salzsäure

hinzu, erwärmt und verdampft die entstehende Lösung bis fast zur Trockne. Der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, wenn nöthig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — es kann beim Zugiessen des Wassers gelbes, basisches, schwefelsaures Quecksilber sich ausscheiden — giebt eine Flüssigkeit, in welcher das Quecksilber mit Leichtigkeit und Sicherheit durch folgende Versuche zu erkennen ist.

Ein Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür (von Zinn in Salzsäure) bringt in einer Probe der Flüssigkeit eine weisse Trübung oder einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, und auf grösseren Zusatz von Zinnchlorür geht die weisse Farbe in Grau über, indem Quecksilber reducirt wird.

Giebt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Kupferblech oder eine Kupfermünze, die mittelst Salpetersäure sorgfältigst gereinigt sind, und berührt man das Kupfer in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen, so wird Quecksilber auf das Kupfer niedergeschlagen, und man erhält, nachdem man den Tropfen durch Fliesspapier weggenommen hat, beim vorsichtigen Reiben der Stelle mit einem Stückchen weichen Holzes (Zündhölzchen) oder dem Finger, einen weissen Flecken auf dem Kupfer.

Vorstehende Reactionen genügen; es müssen schon bedeutende Mengen von Quecksilber vorhanden sein, wenn Kali, Ammoniak, Jodkalium dasselbe anzeigen sollen.

Ist so das Quecksilber erkannt, so giebt man die ganze Menge der Flüssigkeit in eine kleine Digerirflasche und fällt daraus das Quecksilber durch Zinnchlorürlösung, unter Anwendung gelinder Wärme. Den Inhalt des Probirgläschens, von der Prüfung auf Quecksilber mit Zinnchlorür, giesst man dazu. Die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit wird nach erfolgter Reduction vorsichtig abgegossen, das Quecksilber sorgfältig in ein kleines, gewogenes Porzellanschälchen gespült, darin abgewaschen, an der Luft oder in gelinder Wärme getrocknet, nachdem man die letzten Tropfen der Flüssigkeit mit Fliesspapier weggesogen hat. Wenn man das in das Schälchen gespülte, höchst fein zertheilte Quecksilber mit ein wenig Salzsäure erwärmt, so gelingt in der Regel die Vereinigung zu grösseren Tröpfchen. Die von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem spitz zugehenden Glase, um jede Spur des Metalls, die abgeschlämmt sein könnte, zu erhalten. Das getrocknete Quecksilber wird in dem Schälchen gewogen. Reibt man dann in dem Schälchen mit einem reinen Finger, so gehen die kleinen Partikelchen des Metalls zu Tröpfchen zusammen, und reibt man den feinen Staub, welcher an dem Finger hängen bleibt, auf reines Kupfer, so wird dies verquecksilbert. Durch Erhitzen einiger Quecksilbertröpfchen in einem Glasrohre lässt sich der charakteristische Anflug von metallischem Quecksilber erkennen, der beim Reiben mit einem Hölzchen zu glänzenden Tröpfchen zusammengeht.

Besteht der durch Schwefelwasserstoff erhaltene, in dem Schälchen gesammelte Niederschlag aus Schwefelblei, so wird derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure entfärbt, und beim Verdampfen, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, bleibt ein weisser Rückstand in dem Schälchen, der, mit Wasser übergossen, schwefelsaures Blei als weisses Pulver zurücklässt. Sollte sich beim Eindampfen eine dunkle Färbung einstellen, die Folge davon, dass dem Schwefelmetalle noch organische Stoffe anhängen, so beseitigt man diese leicht durch Zugeben von einigen Körnchen chlorsaurem Kalium.

Man spült den ganzen Inhalt des Schälchens in ein spitz zugehendes Probirglas, lässt das schwefelsaure Blei sich absetzen und wäscht es einige Male durch Aufgiessen von Wasser ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem grösseren Glase, um jedes Theilchen des Bleisalzes, das etwa abgeschlämmt worden, noch zu gewinnen. Mit Umsicht und Geduld gelingt es so, die ganze Menge des schwefelsauren Bleies ohne Anwendung eines Filters zu sammeln. Das pulverige Salz lagert sich gern auch an den Wänden des Glases ab; durch vorsichtiges Umrühren der Flüssigkeit über dem Bodensalze ist man aber im Stande, den grössten Theil davon zum Niederfallen zu bringen, und was dann an den Wänden bleibt, hängt so fest, dass es beim Abgiessen nicht mitgeht.

In demselben Glase, in welchem sich das schwefelsaure Blei abgelagert hat, kann nun auch die Zersetzung desselben durch kohlensaures Alkali bewerkstelligt werden. Man übergiesst es mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium oder von kohlensaurem Ammon, lässt diese, unter öfterem Aufrühren des Bodensatzes, mehrere Stunden darauf wirken, giesst oder hebt die klare Flüssigkeit ab, ersetzt sie nochmals durch eine Lösung des kohlensauren Salzes, decantirt diese wiederum nach einiger Zeit und wäscht schliesslich das entstandene kohlensaure Blei einige Male durch Aufgiessen von Wasser ab. Auch hier kann man durch Geduld und Umsicht das pulverige Salz fast vollständig als Bodensatz erhalten. Sämmtliche abgegossene Flüssigkeiten vereinigt man ebenfalls in einem Glase, um jede Spur der etwa abgeschlämmten trübenden Theilchen noch zu gewinnen.

Man übergiesst nun das kohlensaure Blei in dem Probirgläschen mit etwas Wasser und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu. Es löst sich vollständig zu einer nicht im mindesten trüben Flüssigkeit, in welcher das Blei durch die bekannten Reagentien nachgewiesen werden kann. Chromsaures Kalium bringt darin einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei hervor; — Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das sich, in der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen ausscheidet; Schwefelsäure fällt weisses pulveriges schwefelsaures Blei u. s. w.

Soll das Blei quantitativ bestimmt werden, so kann man das in dem Probirgläschen gesammelte schwefelsaure Blei in ein gewogenes

Porzellanschälchen spülen, es in diesem gut austrocknen und wägen. Dann weicht man es wieder in Wasser auf und spült es mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali in das Probirgläschen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Uebrigens ergiebt sich die Menge des Bleies schon aus dem Gewichte des Schwefelbleies (PbS).

Obgleich man bei der Nachweisung des Bleies auf beschriebene Weise das Filtriren recht wohl vermeiden kann, so steht doch nichts entgegen, sowohl das schwefelsaure Blei als auch das kohlensaure Blei auf einem Filter zu sammeln. Wird für das schwefelsaure Blei ein gewogenes Filter genommen, so kann es nach dem Trocknen auf dem Filter gewogen werden. Dann digerirt man es, mit dem Filter, wenn es nicht anders geht, mit der Lösung des kohlensauren Alkalis, wäscht das entstandene kohlensaure Blei, eventuell mit dem Filter, auf einem Filter aus und löst es auf dem Filter durch salpetersäurehaltiges Wasser. Die Bleisalzlösung wird so meistens sehr sauer erhalten, man verjage in diesem Falle die überschüssige Säure durch Eindampfen der Lösung, was natürlich eventuell auch im ersten Falle geschehen muss.

Wenn der im Schälchen gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefelkupfer ist, so entsteht bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure eine blaue Kupfersalzlösung und beim Eindampfen bis fast zur Trockne, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, zur Verjagung der Salpetersäure, bleibt ein bläulicher Rückstand. Eintretende dunkle Färbung lässt sich auch hier leicht durch ein wenig chlorsaures Kalium beseitigen. Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so resultirt eine Lösung, in welcher das Kupfer durch die bekannten Reagentien sicher angezeigt wird. Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass färbt die Lösung tiefblau; — gelbes Blutlaugensalz bringt eine braunrothe Färbung oder einen braunrothen Niederschlag hervor; — metallisches Eisen — die Spitze einer starken, gut abgeriebenen Stricknadel oder eines kleinen Messers — verkupfert sich darin.

War das Schwefelkupfer (CuS) gewogen worden, so ergiebt sich daraus schon annähernd genug die Menge des Kupfers. Es ist aber begreiflich auch eine nachträgliche quantitative Bestimmung des Metalls möglich. Man macht die angeführten, das Vorhandensein des Kupfers constatirenden Versuche mit einem Antheile der aus dem Schwefelkupfer erhaltenen und gewogenen Kupfersalzlösung, fällt aus der übrigen Lösung schwarzes Kupferhydroxyd durch Natronlauge in der Wärme, indem man zugleich ein wenig Stärkezucker (Traubenzucker, Honig) zugiebt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn, bringt ihn mit dem Filter in einen Porzellantiegel und verbrennt das Filter. Es bleibt Kupferoxyd zurück, das gewogen wird. Oder man nimmt die Fällung mit Natronlauge mit der ganzen Menge der Lösung vor, vor der qualitativen Prüfung, löst das erhaltene und gewogene Kupferoxyd in Salpetersäure und Schwefelsäure, verdampft

die Salpetersäure, verdünnt den Rückstand mit Wasser und prüft diese Flüssigkeit. Der Zusatz von Stärkezucker bezweckt die Fällung durch Natronlauge vollständig zu machen; ohne diesen Zusatz bleibt gewöhnlich die über dem ausgeschiedenen Kupferhydroxyde stehende alkalische Flüssigkeit blau, auch wenn man nachträglich noch chlorsaures Kalium zur Zerstörung der organischen Stoffe angewandt hatte [1]).

Wer es für überflüssig hält, aus der durch Behandeln des Rückstandes A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Lösung die Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abzuscheiden, um sie in angegebener Weise sammeln und behandeln zu können (siehe oben, Seite 199), der verdampft die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis alle Salzsäure verjagt ist, wobei eintretende dunkle Färbung durch chlorsaures Kalium oder Salpetersäure möglichst zu beseitigen ist. Der Verdampfrückstand, mit Wasser verdünnt, hinterlässt eventuell schwefelsaures Blei, das, wie oben gelehrt, näher zu untersuchen ist. Quecksilber und Kupfer werden in der Lösung durch die oben angeführten Reactionen erkannt. Kupfer giebt sich begreiflich auch durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen. Die Behandlung von A mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium scheint mir immer zweckmässiger, als die Behandlung mit Salpetersäure (unter Zufügung von Salzsäure, wenn durch die Salpetersäure die schwarze Farbe nicht verschwindet), sie führt rascher zum Ziele. Dass man, nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure, schliesslich etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Salpetersäure zu vertreiben, versteht sich von selbst.

Wie man operirt, wenn A mit dem Filter bis zur vollständigen Verbrennung des Papiers im Tiegel erhitzt wurde (der Fall, wo nicht auf

---

[1]) Man denke an die kleine Menge Kupferoxyd, welche event. bei Behandlung der Meyer'schen Schmelze mit Wasser ungelöst bleibt (S. 196, Anm.). — Es mag hier nachträglich bemerkt werden, dass die Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer aus Flüssigkeiten, in welchen grosse Mengen organischer Substanzen vorkommen, eine unvollständige ist. Hat man z. B. mit Zucker eingekochte Früchte auf Kupfer zu untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben, wie unten bei der Untersuchung des Rückstandes B gelehrt werden wird, mit Soda und Salpeter zu verpuffen. Man erhält dann je nach der Menge des angewandten Salpeters und der Temperatur eine Schmelze, welche das Kupfer als Oxyd oder Nitrat enthält. Die schwefelsaure Lösung der Schmelze giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine vollständige Fällung von Schwefelkupfer. Aus der durch Zerstörung der erwähnten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirenden Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Auch Blei wird aus viel organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten nicht völlig durch Schwefelwasserstoff gefällt und kann aus solchen auf ähnliche Weise wie das Kupfer erhalten werden. Die Schmelze enthält das Metall als Carbonat und wird, wie unten gelehrt werden wird, weiter verarbeitet.

Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist, wurde S. 199 erörtert), liegt auf der Hand. Der Rückstand im Tiegel wird mit Salpetersäure behandelt, die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, abfiltrirt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure verdampft. Kupfer giebt sich durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen; Blei dadurch, dass beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schwefelsaures Blei ungelöst bleibt. Selbstverständlich ist dann das Vorhandensein von Kupfer oder Blei auf oben angegebene Weise zu constatiren. Es ist vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass der Rückstand im Tiegel auch schon schwefelsaures Blei enthält, dass man also mit der Salpetersäure nicht zu sparsam sein darf; man muss danach trachten, alles schwefelsaure Blei hier in Lösung zu bringen.

Untersuchung der Flüssigkeit F. — Es ist dies die Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas der Niederschlag N erhalten wurde, bestehend aus den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Schwefelmetallen (S. 157). In dieser Flüssigkeit muss sich das Zink finden, wenn in den zu untersuchenden Substanzen Zinkverbindungen vorhanden waren, ebenso das Chrom, im Fall chromsaures Kalium, auch chromsaures Blei vorhanden waren. Nach meinem Dafürhalten ist es am besten, die Flüssigkeit zu theilen, wenn auf beide Metalle Rücksicht genommen werden muss, was sicher nur äusserst selten der Fall sein wird [1]).

Nachweisung des Zinks. — Man macht die Flüssigkeit (F), resp. die Hälfte derselben, mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch, wobei sie sich dunkler färbt, und fügt Schwefelammonium hinzu. Es entsteht stets ein Niederschlag, da es in der Flüssigkeit nie an Eisenverbindungen und phosphorsauren Salzen der Metalle der alkalischen Erden fehlt, wenn dieselbe, wie ja angenommen, aus Speisen, Contentis etc. resultirte. Chromhydroxyd wird der Niederschlag wohl selten enthalten, da die vorhandenen organischen Stoffe die Fällung desselben meistens hindern werden.

Nachdem sich der Niederschlag gehörig in Flocken abgeschieden hat, setzt man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur sauren Reaction hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in Ruhe. Der Niederschlag wird dabei heller, indem das Schwefeleisen, welches gleichzeitig mit dem Schwefelzink durch das Schwefelammonium gefällt wurde, gelöst wird, indess nicht immer voll-

---

[1]) Chromsaures Zink dient als gelbe Malerfarbe. Ein Gemenge dieses Salzes mit Berlinerblau und Schwerspath wird als Zinkgrün in den Handel gebracht und ist zur Herstellung von Verzierungen an Conditorwaaren benutzt worden. Es sind hier kürzlich durch den Genuss derartiger Canditen Erkrankungen bei Menschen hervorgerufen worden. Der Farbe liess sich schon durch Behandlung mit Wasser Chromsäure entziehen.

ständig. Auch Phosphorsäure-Salze der alkalischen Erden, eventuell Chromhydroxyd, gehen in Lösung.

Man sammelt nun den Niederschlag, wäscht ihn gut aus, trocknet und röstet ihn (eventuell mit dem Filter) in einem kleinen Porzellantiegel.

Der Rückstand im Tiegel wird in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, gelöst, die Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Diese Flüssigkeit ist eine Lösung von schwefelsaurem Zink, in welcher das Zink durch Reagentien nachgewiesen werden kann.

Giebt man zu einer Probe der Lösung starkes Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht meistens kein Niederschlag, aber fügt man dann eine Lösung von essigsaurem Natrium hinzu, so scheidet sich weisses Schwefelzink als flockiger Niederschlag ab. Nur wenn jede Spur von freier Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt worden war, kann unmittelbar in der Lösung durch Schwefelwasserstoff der weisse Niederschlag sich bilden.

Natronlauge scheidet aus einer Probe der Lösung, bei vorsichtigem Zugeben, weisses Zinkhydroxyd ab, das sich im Ueberschuss der Lauge leicht löst. In dieser Lösung bringt Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

Kohlensaures Natrium fällt aus der Lösung beim Erhitzen weisses kohlensaures Zink. Man kann diese Fällung mit der gesammten Lösung ausführen, das kohlensaure Zink glühen und das rückständige Zinkoxyd wägen. Mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet und geglüht, wird es grün.

Sollte die durch Behandeln des Rückstandes im Tiegel mit Schwefelsäure u. s. w. erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zink (s. oben) nicht farblos, sondern gelb, also eisenhaltig sein, so neutralisirt man dieselbe mit kohlensaurem Natrium, so weit es angeht, ohne dass eine bleibende Fällung entsteht, setzt essigsaures Natrium hinzu und erhitzt zum Sieden. Es scheidet sich dann Eisenhydroxyd aus, und das Filtrat von diesem ist reine Zinksalzlösung, aus welcher Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar weisses Schwefelzink fällt u. s. w.

Nachweisung des Chroms. — Die Flüssigkeit (F), oder die andere Hälfte derselben, wird zur Trockne verdampft; der Rückstand in der Schale mit gepulvertem Salpeter gemengt und sorgfältig ausgetrocknet. Sollte der Rückstand zu fest an der Schale haften, so macht man ihn mit Wasser feucht und verreibt ihn mit dem Salzpulver, dann trocknet man aus.

Das Gemisch aus Rückstand und Salzpulver wird nun, in kleinen Antheilen, in einen Porzellantiegel eingetragen, in welchem sich ein wenig schmelzender Salpeter befindet. Ein einfacher Bunsen'scher Brenner giebt dazu Hitze genug. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung)

werden die organischen Stoffe zerstört, und aus dem Chromoxyde des vorhandenen Chromsalzes entsteht Chromsäure-Salz (chromsaures Kalium). Die Masse im Tiegel darf nicht die dunkle Färbung unvollständig verbrannter organischer Stoffe zeigen; wäre dies der Fall, so müsste noch Salpeter zugegeben werden.

Nachdem die Masse im Tiegel einige Zeit geglüht hat, lässt man erkalten, digerirt den Inhalt des Tiegels, im Tiegel, oder den Tiegel mit dem Inhalte in einem Becherglase, mit warmem oder heissem Wasser und filtrirt die entstandene Lösung ab.

Ist Chromsäure-Salz in der Lösung vorhanden, wenn auch in nur geringer Menge, so giebt sich dies durch citrongelbe Farbe derselben kund, und da ich nicht wüsste, wovon sonst die gelbe Färbung herrühren könnte, so ist diese schon ein Beweis des Vorhandenseins von Chrom. Auch die Schmelze im Tiegel zeigte dann die charakteristische gelbe Farbe.

Einen Theil der Lösung neutralisirt man mit Essigsäure; essigsaures Blei fällt hierauf aus derselben gelbes chromsaures Blei. Zugleich mit niederfallendes schwefelsaures Blei beeinträchtigt nicht störend die Farbe des Niederschlages.

Zu einem anderen Theile der Lösung tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Meistens schon dabei erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd durch die in der Lösung frei werdende salpetrige Säure, oder sie erfolgt auf Zusatz von Weingeist beim Erwärmen; die Lösung verliert die gelbe Farbe, wird grün oder grünlich.

Soll das Chrom quantitativ bestimmt werden, so wird der in der essigsäurehaltigen Flüssigkeit (siehe oben) erhaltene Niederschlag von chromsaurem und schwefelsaurem Blei mit Wasser ausgewaschen und in einem Kölbchen mit Salzsäure unter Zusatz von Weingeist erwärmt, bis vollständige Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd eingetreten ist. Hierauf erwärmt man die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit, ohne das schwefelsaure Blei zu entfernen, in einem Porzellanschälchen im Wasserbade unter Zusatz von so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, sämmtliches Blei und Chrom an Schwefelsäure zu binden, so lange, bis die Salzsäure und der Weingeist verjagt sind, verdünnt sodann die Flüssigkeit mit Wasser, entfernt das Bleisulfat durch Filtration und fällt aus der Lösung des schwefelsauren Chroms durch Zusatz von überschüssigem Ammon in der Wärme Chromhydroxyd. Dieses hinterlässt beim Glühen Chromoxyd.

Wenn man die, bei der Nachweisung des Zinks, vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur Entfernung der Ammoniumsalze und Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und die bleibende schwarze Masse mit Salpeter in angegebener Weise schmilzt, so resultirt beim Vorhandensein von Chrom ebenfalls eine Schmelze, die Chromsäure-Salz enthält.

Sollen organische Massen nur auf Chrom untersucht werden, so verkohlt man dieselben, begreiflich, ohne weiteres und verpufft die Kohle mit Salpeter [1]).

Untersuchung des Rückstandes R. — Es ist dies der Rückstand von der Behandlung der untersuchten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (S. 150). Eine Untersuchung desselben ist anzurathen, wenn oben, S. 156, 159 und 202, das Vorhandensein von Blei nachgewiesen worden ist; er kann dann schwefelsaures Blei

---

[1]) Vor einigen Jahren ereignete sich hier in Braunschweig das Folgende. Eine in Braunschweig sehr beliebte Wurst ist die Mettwurst, eine Wurst, die nicht gekocht, sondern nur sehr kurze Zeit (einige Stunden) in den Rauch gehängt wird. Sie enthält also rohes, etwas geräuchertes Fleisch. Um diesem eine schön rothe Farbe zu geben, wird ihm beim Zerhacken ein wenig Salpeter mit dem Kochsalze zugesetzt. Für diesen Zweck liess nun ein Fleischer Salpeter vom Kaufmanne holen, und er erhielt ein Salz, das er nicht als Salpeter erkennt, deshalb zurückschickte; der Kaufmann liess indess sagen, das Salz sei roher (rother?) Salpeter und dieser sei besser als der gereinigte. Der Fleischer fabricirt also 40 Pfund Mettwurst mit dem Salze. Anstatt der schön rothen Farbe zeigte das fertige Fabrikat eine fahle, gelbliche Farbe, so dass es unverkäuflich war. Dies veranlasste den Fleischer, den Rest des Salpeters nach einem Apotheker zu bringen und sich Auskunft über denselben zu erbitten. Der vermeintliche Salpeter war rothes chromsaures Kalium! Dass die Wurst, verkohlt, und die Kohle verpufft, eine chromsäurehaltige Schmelze lieferte, versteht sich von selbst, entschied indess nicht, ob sie Chromsäure oder durch Desoxydation entstandenes Chromoxyd enthielt. Mit vielem Wasser behandelt gab die Wurst ein klares Filtrat, in welchem Chromsäure nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnte, aber das Filtrat eingedampft, der Rückstand verkohlt und verpufft, lieferte eine chromsäurehaltige Schmelze. Es war nicht anzunehmen, dass Wasser Chromsäure ausziehen würde, denn bringt man zerhacktes Fleisch in eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kalium, so wird diese entfärbt, geht also das Salz mit dem Fleische eine Verbindung ein (Kubel). Ein Hund verzehrte nach und nach bedeutende Mengen der Wurst ohne Nachtheil für sein Befinden. Man muss berücksichtigen, dass auf 20 Kilo Fleischsubstanz etwa 30 g rothes chromsaures Kalium genommen waren, dass also auf 500 g Wurst noch nicht 4 Decigramme des Salzes kamen, dass ferner ein Theil des Salzes von der Fleischsubstanz gebunden, wahrscheinlich auch desoxydirt war, und dass das Salz von Fett und Fleisch eingehüllt war. Der Versuch konnte erst 14 Tage nach Bereitung der Wurst angestellt werden, denn so lange dauerte es, ehe ein Hund für denselben aufgetrieben wurde. Die conservirende Wirkung des Chromsäuresalzes zeigte sich dabei, die Wurst war nicht verdorben, während sie sonst schon in wenigen Tagen sauer wird.

Vor einiger Zeit hat Linstow über eine tödtliche Vergiftung durch Chromgelb berichtet. Dieses Salz war zur Anfertigung der Leiber von künstlichen Bienen, welche zur Verzierung eines Kuchens von der bekannten Bienenkorbform dienten, von einem Conditor benutzt worden. Kinder assen von den Bienen und starben nach deren Genusse. Die Leiber enthielten auf 0·27 g Traganthgummi 0·004 g Bleichromat.

enthalten. Wenn auf Silber Rücksicht zu nehmen ist, hat man dies ebenfalls in diesem Rückstande zu suchen; es kommt darin als Chlorsilber vor.

Man trocknet den Rückstand vollständig aus, zerreibt ihn, event. mit dem Filter, mengt ihn mit gepulvertem Salpeter und entwässertem kohlensaurem Natrium und trägt das Gemenge, nach und nach, in einen glühenden Porzellantiegel ein. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) wird die organische Substanz zerstört, wenn es nicht an Salpeter fehlt, der erforderlichen Falls noch zugesetzt werden kann (siehe oben: Nachweisuug des Chroms).

Die geschmolzene Masse im Tiegel wird mit Wasser aufgeweicht, im Tiegel selbst, die trübe Flüssigkeit in eine Kochflasche abgegossen, die Operation so oft wiederholt, bis der Tiegel leer geworden.

In die trübe Flüssigkeit in der Kochflasche leitet man Kohlensäuregas, um etwa vorhandenes ätzendes Alkali in kohlensaures Salz umzuwandeln, kocht dann auf und lässt sie, unter häufigem Aufrühren des Bodensatzes, einige Zeit stehen. Alles in dem Rückstande R vorhandene Blei muss sich in diesem Bodensatze als kohlensaures Blei finden.

Man wäscht nun den Bodensatz durch Decantiren aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure und Chlor reagirt, und behandelt ihn mit Salpetersäure, die Säure bis zur sauren Reaction zutröpfelnd. Die entstandene Lösung wird auf Blei geprüft, wie S. 202 angegeben.

Enthält der Rückstand R Chlorsilber, so wird aus diesem bei dem Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und kohlensaurem Natrium (siehe oben) das Silber reducirt. Man hat dann, nach dem Aufweichen der Schmelze in Wasser, nach Silberkügelchen an der Wand des Tiegels zu suchen, aber meistens ist das Metall fein zertheilt in der Schmelze vorhanden, diese grau färbend. Der Bodensatz im Becherglase, begreiflich ebenfalls grau, veranlasst dann beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme das Auftreten rother Dämpfe. In der entstandenen Lösung, die wenn nöthig durch Verdampfen von überschüssiger Säure befreit werden muss, ist das Silber durch die bekannten Erkennungsmittel (Salzsäure, chromsaures Kalium u. s. w.) mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Bei einer Vergiftung durch Baryumsalze findet sich begreiflich in dem Rückstande R schwefelsaures Baryum in einer Menge, welche dem Gehalte der untersuchten Substanzen an Schwefel und Schwefelsäure entspricht. Der Salpetersäureauszug des Bodensatzes in der Kochflasche (siehe oben) ist dann auf Baryum zu prüfen; er wird z. B., selbst höchst verdünnt, durch Schwefelsäure gefällt, wird aber nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Was Salpetersäure ungelöst lässt, enthält aber meistens auch noch schwefelsaures Baryum. Es kann mit kohlensaurem Natrium geschmolzen oder mit einer Lösung dieses Salzes gekocht werden, um das schwefelsaure Baryum in kohlensaures Salz umzuwandeln.

In gleicher Weise wird das schwefelsaure Baryum behandelt, welches aus dem Filtrate von R gefällt ist (S. 159).

Wie ich es bei der Untersuchung auf Alkaloide gethan habe, will ich auch hier schliesslich zusammenstellen, wo sich die verschiedenen Metalle bei dem beschriebenen Gange der Untersuchung auf metallische Gifte finden:

R, Rückstand von der Behandlung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Blei, Silber, auch Baryum).

N, Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der von R abfiltrirten Flüssigkeit (alle Metalle, Silber ausgenommen).

A, Rückstand von der Behandlung des Niederschlags N mit Schwefelammonium (Quecksilber, Kupfer, Blei).

B, Rückstand vom Verdampfen der Lösung, welche durch Schwefelammonium aus N erhalten (Arsen, Antimon, Zinn).

  α, Rückstand von der Behandlung von B nach Meyer (Antimon, Zinn).

  β, Lösung aus B, nach Meyer erhalten (Arsen).

F, Filtrat vom Niederschlage N (Zink, Chrom).

Dass das Blei aus dem Filtrate von R, vor dessen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, zweckmässig durch Schwefelsäure beseitigt wird, so weit es angeht, mag nochmals gesagt werden; ebenso, dass man aus diesem Filtrate Baryum durch Schwefelsäure fällt (S. 159).

Abscheidung des Arsens als Arsenchlorür. — Auf den Umstand, dass sich Arsen als Arsenchlorür (Terchlorid: $AsCl_3$) verflüchtigt, wenn man Massen, worin arsenige Säure enthalten ist, mit Salzsäure, oder, was dasselbe, mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, hat man ein Verfahren gegründet zur Auffindung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Man bringt die zu untersuchenden Substanzen (Speisen, Contenta u. s. w.) in eine tubulirte Retorte, fügt eine reichliche Menge Kochsalz, hierauf Schwefelsäure in zur vollständigen Zersetzung des Salzes nicht ausreichender Menge hinzu (auf 6 Kochsalz etwa 5 concentrirte reine Schwefelsäure), sorgt für gehörige Vermischung und destillirt in eine gut abzukühlende Vorlage. Das Destillat enthält Chlorarsen, wenn arsenige Säure in den Substanzen enthalten war.

Es ist wesentlich, die Destillation möglichst weit fortzusetzen, weil das Chlorarsen vorzüglich gegen das Ende derselben übergeht, nämlich dann, wenn die Temperatur höher wird, in Folge der Concentration des Retorteninhaltes.

Schneider empfiehlt, geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken anzuwenden und die Schwefelsäure nach und nach, während der Destillation, durch eine Eingussröhre zuzusetzen, welche in der Mitte wie eine Sicherheitsröhre gebogen ist. Man kann dann, wenn die in die Retorte gebrachte Masse sehr dünn sein sollte, vor dem Ein-

giessen der Schwefelsäure einen Theil des Wassers abdestilliren, um sie concentrirter zu machen.

H. Rose schlägt vor, das Verfahren in folgender Weise auszuführen, wobei zugleich Rücksicht auf das Vorhandensein von Arsensäure genommen ist, welche unter den fraglichen Umständen Chlorarsen nicht oder nur in verhältnissmässig geringer Menge (gegen das Ende der Destillation) liefert. Man unterwirft die Substanzen in einer tubulirten Retorte mit Stücken geschmolzenen Kochsalzes oder Steinsalzes und mit Schwefelsäure der Destillation, indem man $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Kochsalz rechnet, und setzt die Destillation so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillats durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gelb gefällt oder gelb gefärbt wird. Alles Arsen, was als arsenige Säure vorhanden war, ist dann als Chlorarsen verflüchtigt. Man bringt hierauf in die Retorte, nachdem sich deren Inhalt abgekühlt hat, eine neue Menge von Kochsalz und Schwefelsäure in dem angeführten Verhältnisse, sowie etwas schweflige Säure (concentrirte Lösung der Säure) und digerirt einige Zeit bei gelinder Wärme. Durch die schweflige Säure wird die Arsensäure, welche bei der Destillation grösstentheils unverändert in der Retorte bleibt und geblieben ist (S. 146 Anm.), zu arseniger Säure desoxydirt. Nachdem man nun durch Zugeben von concentrirter Eisenchloridlösung, bis zum Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure, den Ueberschuss dieser Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, beginnt man die Destillation von Neuem und erhält dadurch den Theil des Arsens, welcher als Arsensäure in der vergifteten Substanz enthalten war, im Destillate als Chlorarsen.

Es leuchtet ein, dass man nach dem Verfahren das Arsen aus einer vergifteten Masse am schnellsten in eine relativ reine Lösung (das Destillat) überführen kann; demungeachtet ist sein Werth nicht von Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Man sieht dem Destillate nicht an, ob es Chlorarsen enthält oder nicht; das Vorhandensein von Arsen in demselben muss also erst nachgewiesen werden. Man hat vorgeschlagen, das Destillat unmittelbar für das Verfahren Berzelius-Marsh zu verwenden, es also unmittelbar in das Gasentbindungsgefäss des Fig. 6, S. 167 abgebildeten Apparats zu bringen. Für diese Verwendung muss das Destillat völlig frei sein von schwefliger Säure, es entsteht sonst im Wasserstoffapparate Schwefelwasserstoff, welcher das Arsen als Schwefelarsen fällt. Deshalb darf bei der Destillation Schwefelsäure nicht im Ueberschusse vorhanden sein und muss die, nach Rose's Verfahren absichtlich zugesetzte, schweflige Säure durch Eisenchlorid beseitigt werden.

Wenn nun aber auch das Destillat schweflige Säure nicht enthält, so ist es doch wenig geeignet für das Verfahren Berzelius-Marsh. Ich habe mich schon früher (S. 178) im Allgemeinen gegen das Einbringen von Salzsäure in das Gasentwickelungsgefäss ausgesprochen und

muss es in unserem Falle noch speciell thun, wo neben einer ausserordentlich grossen Menge Salzsäure eine ausserordentlich kleine Menge von Arsen vorkommen kann. Jedenfalls ist das Destillat nur in sehr kleinen Portionen, nach und nach, einzugiessen [1]).

Das Destillat ist aber auch nie eine reine Lösung von Chlorarsen. sondern enthält flüchtige organische Stoffe, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Substanzen bei der Destillation entstehen. Diese Stoffe können das Resultat unsicher machen, sehr störend wirken.

Dass die Prüfung des Destillats mit Silberlösung empfohlen worden, würde ich nicht glauben, wenn ich es nicht gelesen hätte. Man erwäge, wie viel einer Lösung von salpetersaurem Silber zugesetzt werden muss, um erst alles Chlor zu fällen, wie viel Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt, und welche Menge salpetersaures Ammon beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit entsteht! In einer Flüssigkeit, die viel salpetersaures Ammon enthält, kann aber ein Niederschlag von arsenigsaurem Silber gar nicht entstehen.

Es wird daher stets am gerathensten, ja allein zulässig sein, das Arsen aus dem Destillate durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen zu fällen. Die Fällung erfolgt aber, erfahrungsmässig, nicht leicht, wegen der vorhin erwähnten organischen Stoffe; die Flüssigkeit färbt sich stark gelb, das Schwefelarsen scheidet sich sehr langsam ab, wenn nur geringe Mengen von Arsen vorhanden sind, und muss jedenfalls noch von den organischen Beimengungen befreit werden [2]). Besser gelingt die Fällung, wenn man das Destillat mit chlorsaurem Kalium erhitzt, dann die entstandene Arsensäure durch schweflige Säure desoxydirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag kann nicht ohne weiteres für Schwefelarsen genommen werden, sondern es muss erst noch constatirt werden, dass er wirklich Schwefelarsen ist. Der Niederschlag kann nämlich Schwefelantimon oder Schwefelzinn sein, denn, wenn Massen, welche Antimon- oder Zinnverbindungen enthalten, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt werden, so kommen Antimon-

---

[1]) Ich habe wiederholt nach Einbringen stark salzsaurer Flüssigkeiten in den Marsh'schen Apparat in der Reductionsröhre metallische Spiegel entstehen sehen, die sich momentan, sobald nach Beendigung des Versuchs in die Röhre Luft eintrat, in einen weissen, kaum sichtbaren Anflug verwandelten. Diese Spiegel können nur aus Zink bestanden haben, welches sich an der Luft sofort oxydirte. Aber wie sind dieselben entstanden? Aus Zinkwasserstoff?

[2]) Von Fyfe ausgeführte Versuche erinnern an den oben S. 126 Anm. besprochenen Versuch mit Kokkelskörnern. 30 g Suppe, denen 0·5 bis 0·05 g arseniger Säure beigemengt war, gaben, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, ein Destillat, in welchem sich das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen liess.

chlorid und Zinnchlorid ins Destillat. Der Niederschlag muss also weiter bearbeitet werden, wie es S. 163 u. f. beschrieben ist.

Berücksichtigt man nun noch, dass nach dem Verfahren das Arsen nicht gefunden wird, wenn es als Schwefelarsen vorhanden ist, welches durch Fäulniss entstanden sein kann (S. 150), und dass, wenn kein Arsen gefunden wurde, doch noch die Behandlung der Masse mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nöthig ist, im Falle auf andere Metalle untersucht werden muss, so wird man dem Urtheile, das ich oben über den Werth des Verfahrens gefällt habe, beistimmen.

Selmi hat vor Kurzem das Verfahren einigermaassen dadurch verbessert, dass er die Ueberführung des Arsens in Chlorarsen erst nach der Zerstörung der organischen Substanzen, die er mittelst Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bewirkt, vornimmt.

Nachdem die Salpetersäure durch Eindunsten verjagt ist, letzte Reste derselben durch schweflige Säure beseitigt sind, wird die Masse mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt und das Destillat im Marsh'schen Apparate, eventuell nach Verdünnung mit Wasser, geprüft. Selmi behauptet, dass bei Anwendung einer Flüssigkeit, die so weit verdünnt ist, dass sie im Reductionsapparate beim Zusammentreffen mit dem Zink keine Nebel von Dampfbläschen mehr bildet, und wenn man das Chlorcalciumrohr mit einer langen Schicht Aetzkali beschickt, kein Salzsäuregas in das Reductionsrohr hineingelange, also die Rückbildung von Chlorarsen in diesem ausgeschlossen sei [1]).

In die Kategorie der in Rede stehenden Verfahren gehört auch das von J. A. Kaiser empfohlene [2]). Kaiser zerstört mittelst Schwefelsäure, destillirt nach Zusatz von Kochsalz, das er in Form von Kugeln anwendet, welche er mit einer Schicht von Graphit und Leinölfirniss überzogen hat (um eine möglichst langsame Salzsäureentwickelung zu Stande zu bringen), die eventuell Chlorarsen enthaltende Flüssigkeit in ein Gefäss, worin sich Zink unter Wasser befindet, ab, und prüft das sich hier entwickelnde Wasserstoffgas nach dem Reinigen und Trocknen

---

[1]) Die betreffende Abhandlung ist veröffentlicht in den Abhandlungen der Academia dei Lincei vom 1. Mai 1881; ein Referat über dieselbe hat die Beilage zu Nr. 68 der Pharmac. Zeitung d. J. gebracht.

[2]) In Betreff der Details des Verfahrens, welches die Nachweisung des Arsens, gleichgültig in welcher Verbindungsform es vorhanden ist, und auch die spätere Abscheidung anderer giftiger Metalle, z. B. Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Kupfer, und Zink gestatten soll, verweisen wir auf die Originalabhandlungen in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 14, S. 255 und Bd. 22, S. 478. Sehr ausführlich ist die Methode von dem Autor beschrieben in der Beilage zum Programm der St. Gallischen Kantonschule für das Schuljahr 1875/76 und in der Festschrift zu Ehren des 25 jährigen Bestandes derselben Schule. In letzterer findet sich auch eine Abbildung des von Kaiser benutzten Apparates — sowie (beiläufig gesagt) eine Reihe anderer für den Chemiker werthvoller Mittheilungen von demselben Autor.

in bekannter Weise, wie bei dem Verfahren Berzelius-Marsh, auf Arsen. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, dass sie gestattet, dem Ernstversuche einen völlig parallelen Controlversuch vorangehen zu lassen, durch welchen, da er sich von ersterem nur durch das Fehlen der Objecte zu unterscheiden braucht, ganz exact die Frage der Reinheit der Reagentien entschieden werden kann.

Die Dialyse in der gerichtlichen Chemie.

Als Graham's höchst interessante Entdeckung[1]) bekannt wurde, hielten Manche dieselbe für eine äusserst wichtige Errungenschaft der gerichtlichen Chemie. Was der ruhig beurtheilende Praktiker vorher sah, ist eingetroffen, man hat erkannt, dass die Dialyse nur in sehr seltenen Fällen bei der Ausmittelung mancher Gifte benutzt werden wird; ich für meine Person kann mir in diesem Augenblicke sogar nicht einen einzigen Fall vergegenwärtigen, wo ich sie an die Stelle des üblichen Verfahrens der Ausmittelung setzen würde.

Man versteht bekanntlich unter Dialyse die durch eine feuchte Membran bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper, und lässt man das Gefäss auf Wasser schwimmen, oder hängt man es in Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern, durch das Pergamentpapier hindurch, allmälig in das Wasser über, andere nicht, oder doch nur in weit geringerer Menge. Zu den durchgehenden Körpern gehören die krystallisirenden Körper (Krystalloide, nach Graham), zu den nicht durchgehenden die nicht krystallisirenden Körper (Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Classen von Körpern von einander zu trennen. Salze, Zucker, arsenige Säure, Alkaloide sind z. B. Krystalloide; Eiweiss, Gummi, Schleim sind Colloide.

Fig. 17 (a. f. S.) zeigt einen Dialysationsapparat, den man sich sehr leicht anfertigen kann. Man bildet aus einem 5 bis 8 cm breiten, 30 bis 45 cm langen Streifen einer Gutta-Percha-Platte einen Reifen auf die Weise, dass man die durch Erwärmen erweichten Enden des Streifens an einander schweisst. Diesen Reifen überspannt man auf der einen Seite mit Pergamentpapier, indem man eine grössere Scheibe des nassen Papiers über denselben legt, das Ueberstehende an die Seitenwand drückt und mittelst Bindfaden festbindet. Nachdem das

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 1.

Papier trocken geworden, muss man durchaus untersuchen, ob es dicht ist, nicht kleine Löcher hat. Man giesst dazu in das entstandene siebförmige Gefäss Wasser und sieht zu, ob dies hier und da durchsickert. Solche Stellen bezeichnet man mit Bleistift, bestreicht sie dann mit concentrirter Eiweisslösung und erwärmt sie bis zum Gerinnen des Eiweisses; dadurch werden die Löcher verstopft.

Ueber die Anwendung des Dialysators braucht dem Obigen nur wenig hinzugefügt zu werden. Man stellt den Dialysator auf Wasser, in einem passend grösseren Gefässe (siehe Fig. 18), und giesst die zu

Fig. 18.



dialysirende Flüssigkeit oder verdünnte Masse in denselben. Je dünner die Flüssigkeitsschicht im Dialysator ist und je grösser die Menge des Wassers ausserhalb des Dialysators, desto rascher und vollständiger findet die Abscheidung der Krystalloide statt, desto rascher und vollständiger gehen dieselben aus dem Dialysator durch die Membran nach Aussen. Bei einem Versuche Graham's, wo eine Lösung von arseniger Säure in eiweisshaltigem Wasser dialysirt wurde, die Lösung im Dialysator 5 mm hoch stand und das Wasser, ausserhalb desselben, das 20fache Volumen der Lösung betrug, waren nach 24 Stunden 85 Procent der arsenigen Säure in Wasser übergegangen. Ein so grosses Volumen Wasser zu nehmen, ist im allgemeinen nicht rathsam, besser ist es, etwa das Vierfache vom Volumen der zu dialysirenden Flüssigkeit in das äussere Gefäss zu bringen und es von Zeit zu Zeit, etwa alle 12 Stunden, durch neues Wasser zu ersetzen.

Selbst in dem Falle, dass Speisen und Contenta nur auf Arsen zu untersuchen seien, wird durch die Dialyse nicht viel gewonnen. In der resultirenden Flüssigkeit, dem Diffusate, muss das Vorhandensein von Arsen nachgewiesen werden, und dies kann mit völliger Sicherheit nur

auf die Weise geschehen, dass man das Diffusat so weiter bearbeitet, wie die durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirende Flüssigkeit. Beim Vorhandensein von grösseren Mengen arseniger Säure wird allerdings aus dem mit Salzsäure angesäuerten Diffusate ohne Weiteres durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt werden, aber dies ist nicht völlig frei von organischen Substanzen. Das Diffusat unmittelbar in den Wasserstoffapparat zu bringen, um Arsenspiegel zu erhalten, kann wegen des Vorhandenseins von organischen Substanzen und dem eventuellen Vorhandensein von anderen störenden Verbindungen (z. B. Salpetersäure-Salzen) auch nicht empfohlen werden.

Ebenso verhält es sich bei der Untersuchung auf Alkaloide. Das Diffusat ist keine reine Lösung des Alkaloids; es muss eingedampft und der Rückstand muss weiter so behandelt werden, wie der Weingeist-Auszug aus den Substanzen. Schon das Verdampfen einer so grossen Menge von Flüssigkeit ist lästig. Ich habe Pikrotoxin enthaltendes Bier durch Dialyse untersuchen lassen; es wurde weniger Pikrotoxin als ohne Dialyse erhalten, und das Pikrotoxin war nicht bemerkenswerth reiner.

Dass der Dialyse die Untersuchung auf Blausäure und Phosphor vorangehen muss, wenn kein Fingerzeig auf die Natur des Giftes hinweist, und dass man, wenn kein metallisches Gift in dem Diffusate gefunden ist, doch noch nicht behaupten kann, es habe eine Vergiftung mit solchen Giften nicht stattgefunden, brauchte kaum gesagt zu werden. Schwefelmetalle gehen nicht in das Diffusat ein, und auch wohl nicht die Metalle aus Verbindungen, wie sie manche Metallsalze mit Proteinstoffen bilden, z. B. Sublimat. Man muss also jedenfalls den Rückstand im Dialysator auch noch untersuchen.

Untersuchung auf Alkohol, Chloroform und Carbolsäure.

Den Alkohol im Körper nachzuweisen, im Falle des Todes durch übermässigen Genuss geistiger Getränke, oder des Todes im trunkenen Zustande, wird fast immer mehr interessant als wichtig sein. Die Nachweisung muss stets gelingen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode ausgeführt werden kann und wenn die zu untersuchenden Massen oder Substanzen (Mageninhalt, Lungen u. s. w.) in gut verschlossene Gefässe gegeben wurden. Gefässe, deren Mündung so weit ist, dass sie sich nicht verstöpseln lässt, müssen mit nasser Thierblase oder Pergamentpapier überbunden werden.

Der Geruch der zu untersuchenden Masse ist zunächst zu berücksichtigen und die Reaction zu ermitteln. Der Mageninhalt der in Trunkenheit Verstorbenen reagirt meistens stark sauer von Essigsäuro und riecht sauer [1]).

Die Abscheidung des Alkohols geschieht durch Destillation, nachdem die saure Reaction vorsichtig durch kohlensaures Natrium abgestumpft worden ist. Man lasse die Masse eher noch ein wenig sauer, als dass man sie alkalisch mache. Die Destillation wird im Wasserbade (oder einem Chlorcalium- oder Paraffinbade, S. 17) aus einer tubulirten Retorte oder einem Kolben bewerkstelligt, unter Anwendung eines Kühlapparats mit gläserner Röhre. Sollte es nicht möglich sein, die Masse, ohne weiteres, oder zerkleinert, in die Retorte oder den Kolben zu bringen, so rührt man dieselbe mit Wasser an, presst das Flüssige ab und verwendet dies zur Destillation. Wie viel abzudestilliren ist, muss dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben; $^1/_8$ bis $^1/_6$ der Masse wird stets genug sein.

Das erhaltene Destillat wird über wasserentziehende Substanzen rectificirt, aus dem Wasserbade. Man giebt das Destillat in eine kleine tubulirte Retorte, einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche,

---

[1]) Knyper hat nachgewiesen, dass auch in dem Gehirn der in Folge des Genusses von alkoholischen Getränken oder im Zustande der Trunkenheit gestorbenen Personen Alkohol enthalten ist.

schüttet reichlich trocknes kohlensaures Kalium oder Chlorcalcium hinzu und destillirt nach einiger Zeit. Dass auch hierbei ein Kühlapparat angewandt wird, versteht sich wohl von selbst, ebenso, dass dieser Kühlapparat ein passend kleinerer sein muss. In Ermangelung eines solchen benutzt man eine mehrere Fuss lange, einige Linien weite, dünnwandige Glasröhre, die mit Papier umwickelt ist, das fortwährend durch auffliessendes Wasser benetzt wird. Die Röhre ist unten abwärts gebogen, so dass sie in die Vorlageflasche hineintritt und ist, begreiflich, nach dieser hingeneigt. Wie viel abzudestilliren ist, muss wiederum dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben.

In dem Destillate wird sich nun der Alkohol fast immer schon durch den Geruch erkennen lassen. Durch Wägung in einem Fläschchen bestimmt man das specifische Gewicht, woraus sich der Betrag des Alkoholgehalts ergiebt.

Das Destillat, in einem Platinlöffel erhitzt, entzündet sich, wenn auch nur wenig Alkohol darin vorhanden ist.

Giebt man zu dem alkoholhaltigen Destillate etwas Schwefelsäure nebst ein wenig chromsaures Kalium und erhitzt, so erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd; die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht in eine grüne oder grünliche über, und es zeigt sich zugleich der Geruch nach Aldehyd.

Wird das Erhitzen des Destillats mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium in einer kleinen Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der angefügten kleinen, gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die, mit Natronlauge erwärmt, sich gelb oder bräunlich färbt und dabei den charakteristischen Zimmetgeruch des genannten Aldehydharzes annimmt.

Vermischt man das alkoholische Destillat mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, und fügt man dann ein wenig Essigsäure-Salz hinzu, so tritt beim Erhitzen der charakteristische Essigäthergeruch auf.

Digerirt man nach Carstanjen das weingeistige Destillat in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C., so wird der Weingeist desselben in Essigsäure umgewandelt. Giesst man dann die Flüssigkeit von dem Platin ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natrium und dunstet sie ein, so bleibt essigsaures Salz zurück, welches beim Erhitzen mit arseniger Säure den bekannten Kakodylgeruch (S. 141) entwickelt.

Giebt man zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Jod und so viel concentrirte Kalilauge, als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist (nicht mehr), so bildet sich bei gelindem Erwärmen ein citrongelber Niederschlag von Jodoform, welcher unter dem Mikroskope betrachtet aus sechsseitigen Täfelchen, zuweilen auch aus sechsstrahligen Sternen besteht; bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an Weingeist entsteht der Niederschlag erst nach mehr-

stündigem Stehen (Lieben). Die Reaction ist äusserst empfindlich [1]), aber nicht charakteristisch, da eine Menge anderer flüchtiger Körper, z. B. Aceton, Aldehyd, dieselbe geben.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass durch die vorstehenden Reactionen der Alkohol auch in einem bei der Untersuchung auf Blausäure und Phosphor resultirenden alkoholhaltigen Destillate nachgewiesen wird, wenn die Nachweisung nöthig sein sollte (S. 19).

Morin theilt einen Fall mit, wo sich bei der Section eines Mannes, der sich im Zustande der Trunkenheit ertränkt hatte, ein starker Aethergeruch zeigte. Der Mageninhalt wurde destillirt, nach Neutralisation mit zweifach kohlensaurem Natrium; es resultirte ein leicht opalisirendes Destillat von sehr bemerkbarem Aethergeruche. Das Destillat, in einer Flasche mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sich nichts mehr von diesem löste, gab beim ruhigen Hinstellen eine dünne Flüssigkeitsschicht von Aethergeruch, welche brennbar war. Morin meint, dass sich der Alkohol unter Umständen im Magen in Aether verwandle [2]).

Die Abscheidung des Chloroforms wird wie die des Alkohols bewerkstelligt. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chloroform gehen diese in Form von Oeltropfen mit den Wasserdämpfen über; lässt man das Destillat in einem unten spitz zulaufenden Röhrchen stehen, so sammelt sich das Chloroform am Boden des Röhrchens an. Die darüber stehende Flüssigkeit lässt sich mit Hülfe einer Saugpipette entfernen, das Chloroform in Weingeist lösen und, wie unten gezeigt werden wird, weiter prüfen. Sind nur geringe Mengen von Chloroform vorhanden, so lösen sich diese in dem gleichzeitig übergehenden Wasser auf. Das Destillat besitzt natürlich den charakteristischen Chloroformgeruch und einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack.

Die kleinsten Mengen von Chloroform lassen sich auf folgende Weise erkennen. Man bringt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit in einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche und befestigt in deren Mündung mittelst eines durchbohrten Korks eine rechtwinklig gebogene, verhältnissmässig weite Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase. Man erwärmt nun die Flüssigkeit, während eine Stelle des horizontalen Schenkels der Glasröhre mittelst einer Lampe zum anfangenden Glühen erhitzt ist. Das entweichende Chloroform wird an der glühenden Stelle zerlegt in Kohle, Salzsäure und Chlor, und ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Streifen Papier, den man in die

---

[1]) Die Reaction lässt nach Lieben noch 1 Thl. Alkohol in 2000 Thln. Wasser erkennen.

[2]) Die Thatsache des Vorkommens kleinster Mengen von Alkohol im Pflanzenreiche und der Bildung geringer Mengen derselben Verbindung bei der Verwesung thierischer Substanzen hat für die Toxikologie keine Bedeutung.

Mündung der Röhre geschoben hat, wird gebläut. Dass die Färbung wieder verschwindet, wenn Chlor im Ueberschusse zu dem Papiere kommt, versteht sich von selbst; ich will aber darauf aufmerksam machen, dass die Färbung gar nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann den Papierstreifen in die Röhre schiebt. Da nämlich Kleister, welcher von Jod gebläut ist, bei Siedhitze entfärbt wird, so kann Kleister bei Siedhitze durch Jod nicht blau werden. Die bei der Zerlegung des Chloroforms auftretende Salzsäure kann man in Wasser auffangen und in demselben durch Silberlösung nachweisen.

Vitali entwickelt aus reinem Zink mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff, der eine Waschflasche mit Wasser und schliesslich eine kleine mit Trichterrohr versehene gleiche Flasche passirt, um aus diesem durch ein Glasrohr mit Platinspitze (S. 22) zu entweichen.

Wenn man nachgewiesen hat, dass das Gas angezündet eine farblose Flamme giebt, und dass diese auch durch einen hineingehaltenen blanken feinen Kupferdraht nicht blau gefärbt wird (Beweis für die Abwesenheit von Salzsäure), so giebt man in die letzte, noch leere Waschflasche ein wenig von der auf Chloroform zu prüfenden Flüssigkeit. Der nun durch diese streichende Wasserstoff führt Chloroform mit sich fort, aus welchem sich beim Verbrennen des Gases Salzsäure bildet. Hält man jetzt den Kupferdraht in die Flamme, so färbt sich diese intensiv blau, in Folge der Bildung von Kupferchlorid.

Zur Nachweisung des Chloroforms in der alkoholischen Lösung (siehe oben) eignet sich auch die von A. W. Hofmann angegebene Reaction, welche auf dem Verhalten des Chloroforms zu den Monaminen bei Gegenwart von Aetzkali beruht, wobei das Chloroform die Bildung eines Isonitril (Carbylamin) veranlasst, welches sich durch seinen penetranten Geruch zu erkennen giebt. Man mischt in einem Probirröhrchen eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einigen Tropfen Anilin [1]), fügt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit hinzu und erwärmt ganz gelinde. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt bald eine heftige Reaction, bei welcher sich der höchst widerwärtige Geruch des Isonitril (Phenylcarbylamin) entwickelt. Die Reaction giebt nach Hofmann noch 1 Theil Chloroform in 5000 bis 6000 Theilen Alkohol zu erkennen [2]).

---

[1]) Jedes andere primäre Amin, z. B. Aethylamin, leistet dieselben Dienste.

[2]) Bromoform, Jodoform geben dieselbe Reaction; es liegt auf der Hand, dass auch alle diejenigen Körper, welche durch Aetzkali unter Bildung von Chloroform zerlegt werden, z. B. Chloral, unter den oben angegebenen Umständen Isonitril liefern. Das als Anästheticum angewandte Chloräthyliden (gechlortes Chloräthyl, isomer mit Aethylenchlorür) giebt die Reaction nicht. Da Chloral leicht durch Basen unter Bildung von Chloroform zersetzt wird, so kann in alkalisch reagirenden Massen dasselbe sich erst aus Chloral gebildet haben, eine Erwägung, die möglicher Weise einmal praktisch von Belang werden kann.

Erwärmt man eine Probe des wässerigen Destillates oder der alkoholischen Lösung des Chloroforms mit einer alkalischen Kupfersalzlösung[1]), so findet nach einiger Zeit Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt.

Verfügt man über eine nicht zu geringe Menge von Chloroform, so kann man endlich auch die folgende Reaction anstellen. Man erhitzt die alkoholische Lösung desselben mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak und Aetzkali einige Minuten im Wasserbade; es bildet sich Cyankalium, welches dann, wie oben (S. 27) ausgeführt wurde, durch die Berlinerblau-Reaction nachzuweisen ist. Die wässerige Lösung giebt wegen ihres zu geringen Gehaltes an Chloroform die Reaction nicht.

Seitdem die Carbolsäure (auch Phenol oder Phenylalkohol genannt) wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften in der chirurgischen Praxis ausserordentlich häufig angewandt wird und als Desinficiens im wirthschaftlichen Leben fast zu dem Range eines Hausmittels erhoben ist, gehören Vergiftungen mit der Verbindung, namentlich unabsichtliche, durch Fahrlässigkeit, aber auch absichtliche, nicht zu den Seltenheiten. Meistens wird schon der eigenthümliche, intensive Geruch die Gegenwart derselben in den Objecten erkennen lassen.

Von den zur **Abscheidung der Carbolsäure** aus Organen, Contentis u. s. w. und zum Nachweis derselben dienenden Methode ist die zuerst von Landolt angegebene, welche auf der Isolirung der Verbindung durch Destillation und ihrer nachherigen Fällung als Tribromphenol beruht, die empfehlenswertheste. Man unterwirft die Objecte, nachdem man sie durch Weinsäure angesäuert, eventuell auch zerkleinert und mit Wasser verdünnt hat, der Destillation über freiem Feuer oder, noch besser, mittelst Durchleitens eines Wasserdampfstromes in der S. 17 zum Zwecke der Abscheidung des Phosphors, nach dem Vorschlage von Buchner, empfohlenen Art und Weise. Obgleich Phenol sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, und deshalb der grösste Theil der Verbindung schnell übergeht, so muss man doch die Destillation sehr lange fortsetzen, wenn die letzten kleinsten Reste in das Destillat hinübergetrieben werden sollen[2]). In diesen wird sich

---

[1]) Die Kupfersalzlösung erhält man durch Vermischen einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Weinsäure und Uebersättigung der Flüssigkeit mit Kalilauge. Die Flüssigkeit darf dabei kein Kupferhydroxyd abscheiden. Findet dieses auf Zusatz der Kalilauge statt, so fehlt es an Weinsäure. Sehr gut eignet sich auch für den Versuch die Fehling'sche Lösung (S. 82, Anm. 2). Dieselbe darf natürlich nicht schon beim Erhitzen für sich Kupferoxydul abscheiden. Wie das Chloroform, so reduciren begreiflich auch alle diejenigen Körper die Kupferlösung, welche beim Erwärmen mit Kali Chloroform liefern, z. B. Chloral, Trichloressigsäure.

[2]) Bei einem von Bischoff beschriebenen Versuche, wo 1 kg Organtheilen 0·5 g Phenol beigemengt waren, mussten 2 Liter Flüssigkeit abdestil-

nun schon in der Regel durch den Geruch die Verbindung bemerkbar machen. Da sich dieselbe erst in etwa 20 Thln. Wasser löst, so werden, falls grössere Mengen vorhanden sind, diese zum Theil in Gestalt kleiner, farbloser oder röthlicher Oeltropfen, die sich auf weiteren Zusatz von Wasser auflösen, in dem wässerigen Destillate enthalten sein.

Durch wiederholtes Schütteln mit angemessenen Mengen Aether oder leicht siedendem Petroleumäther kann man dem Destillate das Phenol entziehen, und dieses durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Schälchen oder durch Abdestilliren in einem Kölbchen im Wasserbade isoliren. Der Verdunstungsrückstand, eine farblose bis bräunliche, dickliche, brennend schmeckende, leicht in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit, giebt, in Wasser aufgenommen und nach Beseitigung von etwa sich nicht lösenden Antheilen [1]), durch ein mit Wasser genetztes Filter, die nachstehenden Reactionen.

Eisenchlorid färbt die Lösung schön blauviolett, da ein Ueberschuss des Reagens die Reaction beeinträchtigt, so wende man eine ganz verdünnte Lösung des Salzes an und füge diese mittelst eines Glasstabes nach und nach zu der Phenollösung, bis die grösste Intensität der Blaufärbung erreicht ist. Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction liegt bei einer Verdünnung von 1 : 3000.

Fügt man zu der wässerigen Phenollösung etwa $^1/_4$ Vol. Ammoniakflüssigkeit, dann einige Tropfen (nicht mehr!) Chlorkalklösung [2]), und erwärmt gelinde (nicht bis zum Kochen), so nimmt die Mischung eine blaue Färbung an; ist die Phenollösung sehr verdünnt, so entsteht erst nach einiger Zeit eine grüne bis grünliche Färbung. Die Reaction soll eben noch 1 Thl. Phenol in 50000 Thln. Wasser erkennen lassen.

Noch empfindlicher als diese von Lex zuerst angegebene Reaction ist nach Almén die folgende, von Plugge [3]) herrührende.

Erhitzt man die Phenollösung mit einigen Tropfen Millon'schen Reagens [4]) zum Kochen und setzt ihr dann vorsichtig etwas Salpetersäure hinzu (ein Ueberschuss muss vermieden werden!), so färbt sie sich intensiv roth.

Charakteristisch und auch sehr empfindlich ist die Reaction mit Bromwasser, wodurch in der Phenollösung ein weisser oder gelblichweisser, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von

---

lirt werden, ehe das Destillat auf Zusatz von Bromwasser keine Fällung mehr gab. Der grösste Theil des Phenols war jedoch schon im ersten Drittel des Destillats enthalten.

[1]) Kohlenwasserstoffe aus unreiner, meistens auch unangenehm riechender Carbolsäure.

[2]) Man reibt Chlorkalk mit 20 Thln. Wasser an und filtrirt nach einigem Stehen.

[3]) Sie soll noch den Nachweis von $^1/_{100}$ mg Phenol in einer Lösung von 1 : 2000000!! gestatten.

[4]) Durch Auflösen von Quecksilber in gewöhnlicher rauchender Salpetersäure in der Wärme und Verdünnen der Lösung mit 2 Vol. Wasser dargestellt.

Tribromphenol entsteht. Als Grenze für die Entdeckung des Phenols mittelst dieser Reaction kann 1 : 60000 angegeben werden. Bei dieser Verdünnung bildet sich allerdings der Niederschlag erst nach längerer Zeit, zeigt aber bei seiner mikroskopischen Prüfung die schönsten und charakteristischsten Krystallformen. Da Brom sich nicht eben reichlich in Wasser auflöst, so sei man mit dem Zusatz des Bromwassers nicht zu sparsam, vermeide aber auch einen grossen Ueberschuss desselben.

Diese Reaction eignet sich nun auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols. Zu dem Zwecke versetzt man das ursprüngliche Destillat oder einen Theil desselben, event. zweckmässig nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur Lösung des Phenols und Entfernung des dabei etwa ungelöst Bleibenden (s. o.), mit so viel Bromwasser, dass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint, lässt einige Zeit stehen, sammelt dann das Tribromphenol auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter, lässt es bis zum constanten Gewichte im Exsiccator über Schwefelsäure stehen und wägt. Die gefundene Menge mit 0·2839 multiplicirt, giebt die dem Tribromphenol entsprechende Menge Phenol.

Das reine Tribromphenol schmilzt bei 95° C., löst sich in heissem Alkohol, auch in verdünnter Kalilauge, und wird aus der Lösung in letzterer bei Uebersättigung mit Säuren wieder abgeschieden. Behandelt man es in alkoholischer Lösung unter schwachem Erwärmen mit Natriumamalgam [1]), so wird Phenol regenerirt, welches sich durch Destillation der alkalischen Lösung, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, gewinnen lässt.

Endlich kann man auch eine angemessene Menge des durch Verdunstung der ätherischen Ausschüttelung (s. o.) erhaltenen Phenols in einem Kölbchen mit aufgesetzter Glasröhre oder angefügtem Kühler langsam zu mässig concentrirter Salpetersäure hinzufügen und dann anhaltend erwärmen; es entsteht schliesslich Trinitrophenol — Pikrinsäure — eine Verbindung, die sich der sauren Flüssigkeit durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten dieser Lösung in gelben Kryställchen zurückbleibt, welche in Wasser zu einer stark gelb gefärbten, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit auflöslich sind, worin sich ein Faden weisser Wolle oder Seide gelb färbt [2]).

---

[1]) Zur Darstellung desselben trägt man in anfangs erwärmtes Quecksilber nach und nach, in kleinen Antheilen, etwa 3 Proc. Natrium.

[2]) Die Pikrinsäure ist stark giftig, und sie hat auch, wie ihre ebenfalls gelb gefärbten Salze, zu Vergiftungen gedient. Ihre Gegenwart wird sich wohl meistens schon durch die Färbung der Objecte zu erkennen geben. Zum weiteren Nachweise kann man letztere mit salzsäurehaltigem Alkohol auskochen und in einen Theil des Filtrates je einen Faden weisser Wolle oder Seide und Baumwolle einhängen. Nach 24 Stunden nehme man die Fäden heraus, wasche sie mit Wasser aus und vergleiche die Färbung derselben. Ist Pikrinsäure in der Lösung, so erscheint nur der Woll- oder Seidenfaden gelb gefärbt, da Baumwolle, wie überhaupt stickstofffreie vegetabilische

Da sich das Phenol im thierischen Körper normal als Product der Verdauung von Eiweissstoffen findet und zudem aus diesen bei der Fäulniss in weit grösserer Menge entsteht, so ist namentlich bei der Untersuchung putrider Leichentheile [1]) eine quantitative Bestimmung desselben unerlässlich, sowie begreiflich aus Spuren von gefundenem Phenol niemals der Schluss auf eine stattgefundene Phenolvergiftung gezogen werden darf [2]).

Fasern, durch Pikrinsäure nicht gefärbt werden. Dampft man einen anderen Theil des alkoholischen Filtrates zur Trockne, zieht den Rückstand mit Wasser aus, versetzt die gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit etwas einer Lösung von Cyankalium (1 : 2) und erhitzt dann, so entsteht bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rothfärbung (Isopurpursäure-Reaction).

[1]) Die Menge Phenol, welche normal von einem Menschen in 24 Stunden bei gemischter Nahrung abgesondert wird, beträgt nach Engel durchschnittlich 0·015 g. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass, mit Rücksicht auf die antiseptischen Eigenschaften der Carbolsäure, Massen, welche diese Verbindung in hinreichender Menge enthalten, in der Regel nicht in Fäulniss übergehen.

[2]) Das Buchenholztheerkreosot, welches neuerdings häufig als Heilmittel angewandt wird, riecht dem Phenol ähnlich, ist wie dieses mit Wasserdämpfen flüchtig, auch in Aether leicht löslich, unterscheidet sich jedoch von der Carbolsäure durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass seine wässerige Lösung durch kleinste Mengen Eisenchlorid schnell vorübergehend blau, dann graugrün gefärbt wird. Mit dem gleichen Volumen Collodium geschüttelt, bildet es keine Gallerte, während Phenol unter diesen Umständen eine gelatinöse Masse liefert.

Erkennung der Blutflecken.

Nach einem Morde ist es bisweilen von höchster Wichtigkeit, zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidungsstücken, auf dem Fussboden, auf einem Messer, Beile u. s. w. Blutflecken sind oder nicht, und auch in anderen Fällen kann der Nachweis, Flecken rühren von Blut her, als Indicium dienen [1]). Dass die Erkennung von Flecken als Blutflecken unter manchen Umständen leicht sein werde, unter anderen Umständen mehr oder weniger schwierig sein müsse, ja unmöglich sein könne, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, wo und wie sich die Flecken vorfinden können. Die Flecken können frisch oder alt sein, es kann versucht sein, sie durch kaltes oder heisses Wasser zu beseitigen, das Zeug kann ungefärbt oder gefärbt sein, der Fussboden kann Holz, Stein oder Erde, das eiserne Instrument blank oder rostig sein.

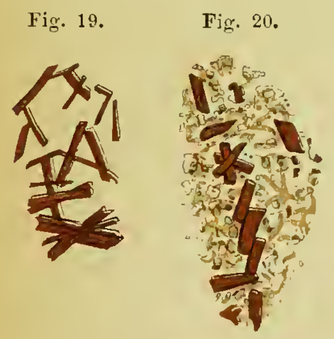
Früher war man in Bezug auf die Erkennung von Blutflecken fast ausschliesslich auf chemische Reactionsmittel angewiesen, deren Natur und Benutzung sich darauf gründete, dass das Blut einen rothen, eisenhaltigen Farbstoff und Proteinsubstanzen enthält. Man sah zu, ob sich, durch Wasser oder alkalisches Wasser, aus den Flecken ein röthlicher Auszug erhalten liess oder nicht; ob der Auszug die Reactionen einer proteinhaltigen Flüssigkeit gab oder nicht; ob Eisen vorhanden oder nicht; man versuchte die Bildung von Cyankalium, wobei man wohl beachten musste, dass Wolle, Seide, stickstoffhaltige organische Substanzen überhaupt die Bildung von Cyankalium veranlassen. Aus der ganzen Reihe bejahender Reactionen dieser Art zog man nun den Schluss, die Flecken seien Blutflecken. An einem specifischen Erkennungsmittel des Blutes fehlte es, wenn es nicht etwa möglich war, das Vorhandensein von Blutkörperchen durch das Mikroskop nachzuweisen.

---

[1]) Ein solcher Fall ist z. B. der folgende. Es war ein Hammel gestohlen und das Thier an Ort und Stelle abgekehlt worden. An dem Taschenmesser und der Kleidung des des Diebstahls verdächtigen Individuums wurden Flecken als Blutflecken erkannt.

Nunmehr haben sich die Verhältnisse sehr zu Gunsten der Sache geändert; wir besitzen jetzt ein Erkennungsmittel des Blutes, das ebenso charakteristisch als empfindlich ist, durch welches also die kleinsten Mengen Blut mit der grössten Sicherheit zu erkennen sind. Es war Teichmann, welcher 1853 die interessante Entdeckung machte, dass durch Behandeln von Blut mit einem Ueberschuss von wasserfreier Essigsäure eigenthümliche rothbraune Krystalle erhalten werden können, welche man anfangs nach ihrem Entdecker Teichmann'sche Blutkrystalle nannte, jetzt aber ganz allgemein als Häminkrystalle oder Hämin bezeichnet. Nach Hoppe-Seyler, welcher sich am eingehendsten mit dem Studium des Hämins beschäftigt hat, wird dasselbe als eine salzartige Verbindung des Hämatins, eines aus dem rothen Blutfarbstoff, dem Hämatokrystallin (Hämoglobin), unter der Einwirkung verschiedener Agentien, neben Eiweissstoffen und flüchtigen Fettsäuren, entstehenden eisenhaltigen Pigmentes, mit Salzsäure, als salzsaures Hämatin (Chlorhämatin) aufgefasst. Brücke zeigte, dass sich auf dies Verhalten des Blutes die empfindlichste Probe für Blut gründen lasse. Erhitzt man nämlich die kleinste Menge Blutsubstanz (getrocknetes Blut oder eingedampften Wasserauszug aus trocknem Blut, aus Blutflecken) mit wasserfreier Essigsäure (Eisessig der Officinen), und verdampft man die Lösung, so zeigen sich im Rückstande, unter dem Mikroskope, bei hinreichender (etwa 300maliger) Vergrösserung, die fraglichen, in Fig. 19 und 20 abgebildeten Krystalle[1]).

Fig. 19. Fig. 20.



Begreiflich hat man nun mit der grössten Sorgfalt ermittelt, wie operirt werden muss, um die Krystalle sicher zu erhalten. Ehe ich die vorgeschlagenen Verfahren beschreibe, mag das Folgende gesagt werden.

Trocknet Blut auf Zeug ein, so ertheilt es dem Zeuge Steifigkeit. Auf ungefärbtem Zeuge erscheinen Blutflecken hellcarmoisinroth oder mehr oder weniger dunkelrothbraun oder schwarzbraun, um so dunkler, je dicker und älter sie sind; ebenso auf Holz und Stein. Sind die Flecken an wenig oder gar nicht durchlassenden Gegenständen eingetrocknet und nicht mehr sehr frisch, so ist die Oberfläche derselben gewöhnlich rissig; die Risse sind mehr oder weniger tief, verlaufen meistens geradlinig, entweder einander parallel oder häufiger sich in verschiedenen Richtungen durchkreuzend. Dickere Blutflecken zeigen

[1]) Nach Bojanowsky; Fig. 19 aus frischem Blut; Fig. 20 aus alten Blutflecken.

keinen muscheligen, sondern einen zackigen Bruch. Ist der Fleck frisch, und hat er recht trocken gelegen, so erscheint seine Oberfläche mehr oder weniger glänzend, zuweilen sogar spiegelnd (Struve). Trockneten die Flecken rasch an porösen, durchlassenden Gegenständen ein, waren sie ungünstigen, zersetzenden Einflüssen (der Luft, Feuchtigkeit, grellem Lichte u. a. m.) ausgesetzt gewesen, befanden sie sich längere Zeit an getragenen Kleidungsstücken oder an gebrauchten Geräthen, oder versuchte man sie durch Schaben oder Waschen zu entfernen, so bieten sie selbstverständlich ein mehr oder weniger abweichendes Bild dar. Aus Zeug schneidet man die Flecken für die Untersuchung heraus; von Holz nimmt man sie vorsichtig mit einem scharfen Meissel oder Messer ab; von Stein oder Eisen schabt man sie sorgfältig ab.

Bringt man die von Blut durchdrungene Substanz oder das Abgeschabte in ein wenig kaltes Wasser, in einem Porzellanschälchen, so weicht das Blut auf, wenn es nicht durch heisses Wasser geronnen ist, es entstehen röthliche oder bräunliche Streifen oder Wolken, um so rascher, je frischer das trockne Blut ist. Flecken auf Zeug, Holz verschwinden dabei mehr oder weniger vollständig. Der Auszug, verdunstet, giebt einen rothbraunen oder braunen Rückstand.

Nun zur Darstellung der Häminkrystalle. Nach Hoppe-Seyler lässt man den mit einigen Tropfen kalten Wassers bereiteten, von Fasern und dergleichen möglichst freien Auszug aus Flecken u. s. w. in einem Uhrglase eintrocknen, an einem staubfreien Orte. Auf den Rückstand bringt man ein Körnchen Kochsalz, so klein, dass man es kaum sieht, tröpfelt 6 bis 8 Tropfen concentrirteste Essigsäure darauf, reibt nöthigenfalls mit einem dünnen Glasstäbchen etwas zusammen, erhitzt nach erfolgter Lösung schnell einmal über einer kleinen Flamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmälig verdunsten. Den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, untersucht man unter dem Mikroskope. Resultat ausgezeichnet.

Nach Anderen, z. B. Brücke, werden die Flecken oder das Abgeschabte mit etwas concentrirtester Essigsäure in einem Reagensröhrchen aufgekocht; von der abgegossenen oder abfiltrirten Lösung werden einige Tropfen auf einem Uhrglase, nachdem eine Spur Kochsalz zugegeben ist, bei 40 bis 80° C. zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mikroskopisch untersucht. Es macht bei diesem Verfahren keinen Unterschied, ob das Blut geronnen oder nicht geronnen ist.

Erdmann hat gezeigt, dass sich die ganze Operation der Darstellung der Häminkrystalle auf dem Objectglase ausführen lässt, und ich kann versichern, dass, wer einmal auf diese Weise gearbeitet hat, nicht leicht mehr auf andere Weise arbeiten wird. Der Erfolg des Erdmann'schen Verfahrens muss wunderbar genannt werden. Man bringt das zu Untersuchende (was von einem Flecken abgekratzt werden

kann, oder die befleckte Faser selbst, oder eingedampften Auszug) auf das Objectglas, fügt eine Spur Kochsalz zu, legt ein Deckglas darüber, lässt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirteste Essigsäure zufliessen (er zieht sich durch Capillarität zwischen die beiden Gläser), erhitzt über einer sehr kleinen Spiritusflamme oder Gasflamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lässt dann, das Glas höher über die Flamme haltend, verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man nun mikroskopisch; war auch nur die kleinste, kaum sichtbare Menge Blutsubstanz vorhanden, so kommen die kleinen zarten Häminkrystalle sicher zum Vorschein. Man wende ein gutes Mikroskop mit mindestens 300maliger Vergrösserung an.

Ich halte es für das Wichtigste bei dem Erdmann'schen Verfahren, dass die Lösung nicht zur Trockne verdampft werde. Sollten die Krystalle nicht sogleich auftreten, so lasse man sich nicht abschrecken, man füge wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und verdampfe. Eine Ursache, dass Krystalle nicht sogleich entstehen, ist grosse Dichtheit, Trockenheit der Blutsubstanz und zu rasches Verdunsten der Essigsäure. Man muss dem Lösungsprocesse Zeit gönnen, und es ist deshalb rathsam, die Essigsäure erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen, damit die Blutsubstanz erweiche, und die erhaltene Lösung allmälig verdunsten lassen.

Am leichtesten und schönsten habe ich die Krystalle stets erhalten, wenn sich auf dem Objectglase ein wenig ungelöste oder unlösliche Substanz befindet, wo dann begreiflich das Deckgläschen klafft, nicht dicht aufliegt [1]). Es zieht sich dann die Flüssigkeit, während des Verdampfens, durch Capillarität nach der Berührungsstelle der Gläser, hier eine mehr oder weniger gefärbte Schicht bildend. An dieser Stelle entstehen und finden sich dann die Krystalle. Was für Grössen und Gestalten vorkommen, zeigt die nachstehende, von Th. Hartig gezeichnete Fig. 21 (300malige Vergrösserung). Wie ein Blick auf die

Fig. 21.

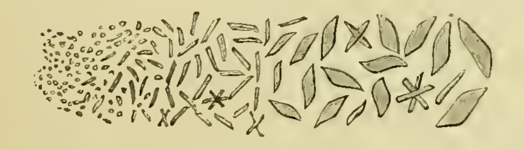


Abbildung zeigt, treten die Häminkrystalle in sehr mannigfachen Formen und in sehr verschiedener Grösse auf; alle aber gehören, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dem rhombischen Systeme an [2]). Die gewöhn-

[1]) Exner empfiehlt, ein Haar zwischen Objectglas und Deckgläschen zu legen.

[2]) Nach Hogyes sollen sie dem monoklinischen oder triklinischen Systeme angehören, nicht dem rhombischen.

lichsten Formen sind die hanfkornförmigen Krystalle, seltener treten Krystalle auf, deren Form der eines Paragraphenzeichens oder Weberschiffchens ähnelt, und am seltensten werden die rhombischen Plättchen mit deutlich ausgeprägten Winkeln erhalten, welche Fig. 19 und 20 darstellen. Diese Plättchen liegen häufig kreuzweise über einander; meistens besteht jedes Kreuz aus zwei, seltener aus mehreren Krystallen. Aus geringen Mengen von Blut fallen die Krystalle gewöhnlich sehr klein aus, ebenso beim raschen Verdunsten ihrer Lösung in Essigsäure. Sie sind meistens opak, nur die ganz dünnen lassen das Licht durch und erscheinen, im durchfallenden Lichte betrachtet, braun. In Wasser suspendirt, oder in anderen ungefärbten Flüssigkeiten, (z. B. Essigsäure) erscheinen sie violettgrau, metallglänzend und bei der Bewegung stark glitzernd. Sie sind pleochromatisch, bei auffallendem Lichte blauschwarz, wie angelaufener Stahl glänzend, bei durchfallendem mahagonibraun und doppelt-brechend. Betrachtet man einen durchsichtigen Häminkrystall (er muss auf der breiten Seite liegen) unter dem Mikroskope durch ein Nicol'sches Prisma, so erscheint er dunkelbraun oder schwarz, wenn die Schwingungsrichtung des Prisma mit der Makrodiagonale des Rhombus zusammenfällt; hellgelbbraun, wenn seine Schwingungsrichtung mit der Brachydiagonale des Rhombus coincidirt (Rollet). Die Häminkrystalle sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (z. B. in Wasser, Weingeist, Aether) vollkommen unlöslich, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, unter Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure, mit violettrother Farbe, auch in Salpetersäure und in Alkalien auf. In kalter Essigsäure sind sie so gut wie unlöslich. Lässt man mittelst eines dünnen Glasstäbchens zu dem mikroskopischen Präparate einen Tropfen mässig concentrirter Kalilauge fliessen, so verschwinden die Krystalle, und man erhält eine dichroitische, bei auffallendem Lichte braunroth, bei durchfallendem Lichte in dünner Schicht olivengrün, in dickerer Schicht granatroth erscheinende Lösung (siehe unten). Die sauren Lösungen sind monochromatisch, braun.

Die Häminkrystalle können wohl nicht mit anderen Krystallen verwechselt werden; man überzeuge sich indess doch durch das Mikroskop, ehe man das Object mit Essigsäure erhitzt, dass in demselben Krystalle nicht vorhanden sind. Aus mit Indigo gefärbtem Zeuge werden (nach Brücke) durch Behandlung mit Essigsäure auch Krystalle erhalten. Diese sollen sich aber von den Häminkrystallen durch ihre blaue Farbe und abweichende Krystallform unterscheiden.

Der Zusatz von Kochsalz bei der Darstellung der Häminkrystalle ist nicht durchaus nothwendig, wenn das Blut nicht durch Auswaschen von seinen salzartigen Bestandtheilen befreit wurde, aber es ist doch rathsam, weil nie nachtheilig, denselben zu machen. Etwa sich zeigende farblose Kochsalzkrystalle sind leicht zu unterscheiden und durch Wasser zu entfernen.

Die Häminkrystalle geben, wie gesagt, ein specifisches Erkennungsmittel des Blutes ab. Glückt die Darstellung derselben, so kann man mit der grössten Bestimmtheit den fraglichen Fleck als einen Blutfleck ansprechen, auch wenn wegen Mangels an Substanz andere Reactionen mit demselben nicht angestellt werden können. Man muss die Häminkrystalle deshalb vor Allem zu erhalten suchen, wenn man nur über geringe Mengen von Substanz zu verfügen hat. Indessen gelingt ihre Darstellung aus Blutflecken doch nicht in allen Fällen, so dass man aus dem Nichterhalten derselben nicht mit Bestimmtheit den Schluss ziehen darf, dass der fragliche Fleck kein Blutfleck sei. Ist das Blut einige Zeit mit verwesenden oder faulenden organischen Stoffen in Berührung gewesen und in Folge dessen gründlich zersetzt worden, so ist es nicht immer möglich, aus demselben die Krystalle darzustellen (Preyer[1]). Ebensowenig gelingt die Darstellung der Krystalle, wenn das Blut Gegenständen anklebt, die mit dem Hämatin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen, wie Eisenoxyd, wogegen das Alter frisch eingetrockneter Blutflecken für das Gelingen der Probe gleichgültig ist (Gorup-Besanez[2]).

Sind Häminkrystalle erhalten worden, so kann man durch folgende Reactionen das Vorhandensein von Blut weiter bestätigen.

Giebt man in ein Glasröhrchen etwa einen halben oder ganzen Cubikcentimeter ozonisirtes Terpentinöl[3]) und etwa ebensoviel Guajaktinctur, und fügt man dann ein wenig Blutsubstanz hinzu (getrocknetes Blut oder beflecktes Zeug, Abgeschabtes, oder Auszug), so kommt beim Schütteln eine hellblaue Färbung zum Vorschein, und die sich ausscheidende Tinctur ist tief blau (Schönbein). Das Guajak zu der Tinctur muss aus dem Innern eines Stückes Harz genommen werden, und die Tinctur muss bis zur bräunlichgelben Färbung durch Weingeist verdünnt sein, sie darf nicht braun erscheinen. Stellen auf Zeug, von denen man Blutflecken durch kaltes Wasser möglichst entfernt hat, werden noch blau, wenn man sie mit ozonisirtem Terpentinöl und Guajaktinctur befeuchtet (van Deen). Die Reaction ist äusserst empfindlich, aber leider wird sie, ausser durch Blutkörperchen, durch andere Substanzen hervorgebracht, z. B. durch Eisenvitriol, essigsaures Eisen, Eisenchlorid, mit welchen man einen Gegenversuch machen kann[4]).

---

[1]) Die Blutkrystalle. Jena 1871, S. 112 u. flgd.

[2]) H. Schiff konnte aus einer Blutmasse, die einer vor 100 Jahren angelegten Florentiner Sammlung entnommen war, Teichmann'sche Krystalle darstellen, und Vitali gelang es sogar, solche zu erhalten aus dem Inhalte eines 260 Jahre alten Grabes.

[3]) Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht schliessendem Glasstöpsel aufbewahrt wurde, ist ozonisirt; es entfärbt Wasser, das durch Indigolösung schwach gebläut ist, beim Schütteln damit.

[4]) Auch gegerbtes Leder und Flanell sollen nach Hünefeld mitunter nach längerer Einwirkung schwach bläuen.

Vitali empfiehlt, auf folgende Weise zu operiren, um Täuschungen thunlichst auszuschliessen. Der zu untersuchende Fleck wird mit Wasser oder, wenn er sehr alt ist, mit verdünntem, von Stickstoffsäuren freiem Alkali ausgezogen, der Auszug, wenn nöthig, filtrirt und zu einem Theile des Filtrats, eventuell nach Ansäuern mit Essigsäure, eine kleine Menge alkoholischer Guajakharzlösung gefügt. Färbt sich die dadurch milchig gewordene Flüssigkeit im Zeitraume von $^1/_4$ Stunde nicht blau, so sind oxydirende Agentien, welche das Resultat trüben könnten, nicht gegenwärtig. Man setzt jetzt einige Tropfen Terpentinöl zu und schüttelt um. Bei Gegenwart von Blutfarbstoff nimmt die milchige Flüssigkeit je nach der vorhandenen Menge desselben entweder sogleich oder in kurzer Zeit eine blaue Farbe an. Die Reaction wird durch Anwendung von gelinder Wärme empfindlicher, so empfindlich, dass sich Blut angeblich noch in der Verdünnung $^1/_{100000000000}$!! nachweisen lässt. Die Reaction soll auch noch mit gefaultem, zwei Monate altem Blute gelingen. Die gänzliche Abwesenheit von Stickstoffsäuren in den zum Ausziehen der Blutflecken zu benutzenden Alkalien ist deshalb erforderlich, weil die geringste Menge derselben beim Ansäuern eine Bläuung des Guajakharzes hervorruft [1]).

Hat man aus den Flecken u. s. w. mit kaltem Wasser einen Auszug erhalten (siehe oben), und erhitzt man denselben in einem Glasröhrchen, so verschwindet die röthliche oder bräunliche Färbung, er wird opalisirend, und es scheiden sich auch wohl grauweisse Flocken von geronnenem Eiweiss aus [2]). Setzt man dann einen oder einige Tropfen des Millon'schen Reagens hinzu [3]), und erwärmt man, so nehmen die Flocken eine mehr oder weniger rein ziegelrothe oder bräunlichrothe Farbe an. Gleich gefärbte Flocken treten auf, wenn man den Auszug ohne weiteres mit dem Reagens versetzt und erwärmt.

Salpetersäure scheidet aus dem Auszuge weissliche Flocken ab, welche beim Erhitzen in der Flüssigkeit eine mehr oder weniger rein gelbe Farbe annehmen.

Chlorwasser färbt den Auszug zuerst grünlich, bald tritt Entfärbung ein, und es entstehen, besonders beim Erwärmen, weisse Flocken.

---

[1]) Statt des Terpentinöls ist kürzlich das Eucalyptusöl von Ladendorf empfohlen worden. Es soll zur Erkennung von Blut brauchbarer als jenes sein.

[2]) Verfügt man nur über sehr geringe Mengen von Flüssigkeit, so stelle man den Versuch (und auch die weiteren Versuche) in einem kleinen Uhrschälchen oder auf einem Objectgläschen an und beobachte die Erscheinungen mittelst der Loupe. Die Reagentien bringe man in angemessener Menge, mittelst eines dünnen Glasstäbchens, in die zu untersuchende Lösung.

[3]) Man erhält dies höchst empfindliche und charakteristische Reagens auf Proteinstoffe durch Auflösen von Quecksilber in kalter, rother, rauchender Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser.

Macht man den Auszug mit Ammoniak oder Kalilauge schwach alkalisch, fügt dann Gerbstofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) und schliesslich Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu, so entsteht eine braune Fällung, welche aus einer Verbindung des Hämatins mit Gerbsäure besteht. Die geringsten Spuren von Blutfarbstoff lassen sich auf diese Weise noch leicht und vollständig abscheiden. Diese Gerbsäureverbindung eignet sich vorzüglich zur Darstellung von Häminkrystallen (Struve). Zu dem Ende reinigt man den Niederschlag, nachdem er sich vollständig (in einem spitz zugehenden Gläschen) abgesetzt hat — die Flüssigkeit muss farblos sein — durch Decantiren, bringt ihn dann auf ein Filter, lässt abtropfen, streicht den nunmehr breiigen Niederschlag auf ein Glastäfelchen und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Selbst geringe Mengen desselben geben, auf die oben beschriebene Weise mit Essigsäure behandelt, eine reichliche Anzahl der schönsten Häminkrystalle.

Nicht weniger empfindlich ist das folgende von Gunning und van Geuns empfohlene Verfahren. Fügt man zu dem Auszuge eine Lösung von essigsaurem Zink, so wird der in jener enthaltene Blutfarbstoff rasch und vollständig als Zinkverbindung, in Gestalt eines flockigen, röthlichen Niederschlags ausgefällt. Auch dieser Niederschlag eignet sich vortrefflich zur Darstellung von Häminkrystallen. Man behandelt ihn zu diesem Zwecke genau so wie den Gerbsäureniederschlag[1]).

Giebt man zu dem Auszuge einige Tropfen Essigsäure, und fügt man dann einen Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu, so entsteht eine weisse Trübung oder Fällung.

Die beim Erhitzen des Auszugs ausgeschiedenen Flocken von Eiweiss, lösen sich auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge; Chlorwasser und Salpetersäure fällen aus dieser Lösung wiederum weisse Flocken. Bei nicht zu geringem Gehalte der Lösung an Blutfarbstoff erscheint dieselbe bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflectirtem Lichte röthlich, sie zeigt den Dichroismus einer alkalischen Hämatinlösung (siehe oben).

Uebergiesst man den braunen glänzenden Rückstand, welcher beim Verdampfen des fraglichen Auszugs in einem Porzellanschälchen bleibt, mit Chlorwasser, und verdampft man, so resultirt ein farbloser Rückstand, welcher, wenn nöthig, nach Zusatz von etwas Wasser durch Rhodankalium röthlich gefärbt wird (Eisen des Blutes). Auch blutbeflecktes, mit Wasser ausgezogenes Leinen, mit Chlorwasser auf be-

---

[1]) 50 cbcm einer Lösung von 2 Tropfen Blut in 1000 cbcm Wasser gaben auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Zink einen deutlichen Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit Essigsäure Tausende von Häminkrystallen lieferte. Ebenso gab der aus 50 cbcm derselben Blutlösung erhaltene Gerbsäureniederschlag zahlreiche Häminkrystalle.

schriebene Weise behandelt, giebt mit Rhodankalium die Reaction auf Eisen.

Gaben die Flecken u. s. w. an kaltes Wasser nichts ab, wie es der Fall, wenn versucht wurde, die Flecken durch kochendes Wasser zu entfernen (wodurch die Proteinstoffe derselben in den geronnenen Zustand übergeführt werden), so behandelt man sie mit Wasser, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt ist. Es resultirt eine Lösung, welche durch Salpetersäure, Salzsäure und Chlorwasser weiss gefällt wird, und in welcher sich überhaupt die Proteinsubstanzen durch die beschriebenen Reactionen nachweisen lassen. Man berücksichtige dabei, dass die Lösung alkalisch ist. Befinden sich die Flecken auf wollenem Zeuge, so darf man dem Wasser, das zum Ausziehen bestimmt ist, nur sehr wenig Natronlauge zugeben, weil Wolle von Natronlauge gelöst wird. Man kann dann auch ammoniakalisches Wasser anwenden, das auf Wolle nicht wirkt. Dass man die auf die eine oder andere Weise erhaltene alkalische Lösung auch zur Darstellung von Häminkrystallen benutzen kann, liegt auf der Hand. Zu dem Zwecke dampft man dieselbe entweder ein oder versetzt sie nach dem Ansäuern mit Gerbsäure oder mit essigsaurem Zink und verfährt mit dem Verdunstungsrückstande resp. dem Niederschlage wie angegeben wurde.

Durch die Behandlung mit alkalischem Wasser verlieren die Flecken die Farbe nicht. Lässt man dann auf dieselben Salzsäure einwirken, so löst diese die färbende Substanz auf, und verdampft man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt ein Rückstand, der durch Blutlaugensalz blau, durch Rhodankalium roth gefärbt wird (Morin).

Befinden sich Flecken auf gefärbten Zeugen, und lässt bei der Behandlung des Zeuges mit Wasser oder alkalischem Wasser die Farbe ab, so können begreiflich die Reactionen auf Proteinstoffe, welche man in dem Auszuge hervorruft, undeutlich werden. Ebenso kann es sich mit dem Auszuge aus Erde u. s. w. verhalten.

Behandelt man Blutflecken mit heissem, schwefelsäurehaltigem Weingeiste, so entsteht eine braune Lösung, welche, durch Natronlauge alkalisch gemacht, den mehrfach erwähnten Dichroismus einer alkalischen Hämatinlösung zeigt, bei durchgehendem Lichte grün, bei auffallendem Lichte roth erscheint. Beim Eindunsten und Verkohlen des Auszuges bleibt eine durch Eisenoxyd roth gefärbte Asche, in deren Lösung in Salzsäure sich das Eisenoxyd durch die bekannten Reactionen nachweisen lässt.

Bluthaltiges Eisenoxyd (Rost etwa auf Waffen), welches meistens keine Häminkrystalle mehr liefert, giebt mit verdünnter Natronlauge eine Flüssigkeit, die Dichroismus zeigt und in dünnen Schichten gallengrün, in dicken roth erscheint (H. Rose). Da das Eisenoxyd mit dem Hämatin eine unlösliche Verbindung eingeht, so erwärme man längere Zeit mit der Natronlauge. Wasser wird nur selten die Lösung

herbeiführen. — Beim Erhitzen trockner blutbefleckter Objecte in einem Glasröhrchen kommt der Geruch stickstoffhaltiger, verkohlender thierischer Substanzen zum Vorschein (Geruch nach brennenden Federn und Haaren). Selbstverständlich wird dieser Versuch nur angestellt, wenn das befleckte Object nicht schon an und für sich diesen Geruch giebt, wie es z. B. Wolle und Seide thun.

Verdampft man einen mit Wasser oder alkalischem Wasser erhaltenen Auszug aus einem blutbefleckten Objecte, nach Zusatz von etwas reinem kohlensaurem Kalium, trocknet man den Rückstand bei 100° C. vollständig aus, und glüht und schmilzt man ihn, bedeckt mit etwas kohlensaurem Kalium, in einer Glasröhre[1]) mit Hülfe des Löthrohres oder des Gasgebläses anhaltend und stark, so entsteht in Folge des Gehaltes des Blutes an Stickstoff Cyankalium. Schneidet man, nach dem Erkalten, die Röhre über der geschmolzenen Masse ab und wirft die Masse mit dem Glase in eine Proberöhre in etwas Wasser, worin man einige Körnchen Eisenfeile gebracht hat, so bildet sich bei gelindem Erwärmen Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür, Blutlaugensalz). Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, färbt sich dann auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung grünlich oder bläulich und lässt allmälig einen Niederschlag von Berlinerblau fallen (Löwe, vergl. S. 27). Beflecktes Zeug kann man erhitzen, bis dasselbe so spröde geworden ist, dass es sich mit kohlensaurem Kalium mengen lässt, das Gemenge glühen etc. (Wiehr). Dass bei diesen Versuchen alle anderen stickstoffhaltigen Substanzen ausgeschlossen sein müssen, versteht sich von selbst. Auch sind stets Gegenversuche mit Stücken nicht befleckten Zeuges anzustellen.

Erhitzt man bluthaltigen Eisenrost mit Kalium oder Natrium in einem Glasröhrchen, behandelt die Schmelze mit Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit der Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes (man nehme eine durch Stehen an der Luft theilweise oxydirte Lösung von Eisenvitriol), dann mit Salzsäure, so bildet sich allmälig ein Niederschlag von Berlinerblau. Blutfreier Eisenrost, auf dieselbe Weise behandelt, giebt ein negatives Resultat. Da Eisenrost stets Ammoniak enthält, so kann man begreiflich allein aus dem Auftreten von Ammoniak, beim Erhitzen desselben, keinen Schluss auf vorhandenes Blut ziehen.

Die mikroskopische Untersuchung der Blutflecken ist von beschränkter Anwendbarkeit. Sie führt nur dann zum Ziele, wenn die histiologischen Elemente, die Formelemente des Blutes, die Blutkörperchen, noch in dem Flecken unverändert enthalten sind oder wenigstens durch zweckentsprechende Behandlung des Fleckens wieder sichtbar gemacht werden können, was bei alten Flecken nur selten möglich ist[2]).

[1]) Man nehme schwer schmelzbares Glas, wie man es für die Reductionsröhren zum Marsh'schen Versuche nöthig hat.

[2]) Einen sehr empfehlenswerthen Erlass, welcher sich auf die „Einsendung von Objecten für gerichtlich-mikroskopische Untersuchungen durch die Medi-

Die mikroskopische Untersuchung erfordert selbstverständlich eine genaue Bekanntschaft mit den Formelementen des Blutes, sowie eine gewisse Routine in der Handhabung des Mikroskops. Wer diese nicht besitzt, überlasse diesen Theil der Untersuchung einem Physiologen oder einem mit mikroskopischen Arbeiten hinreichend vertrauten Arzte. Ich nehme deshalb von einer ausführlichen Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Blutflecken Abstand und beschränke mich auf einige allgemeine Andeutungen [1]).

---

cinalcomité's" bezieht, hat unter dem 3. Mai 1880 das Königl. Baierische Justizministerium veröffentlicht. Er möge hier eine Stelle finden:

Es ist von zuständiger sachverständiger Seite darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Einsendung der Untersuchungsgegenstände an die Medicinalcomité's zum Zwecke gerichtlich-mikroskopischer Prüfung sehr oft verspätet erfolgt, und dass durch eine möglichst beschleunigte Zustellung der Untersuchungsobjecte an den Sachverständigen nicht nur die negativen Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen seltener, sondern auch diese negativen Ergebnisse selbst werthvoller werden würden.

Insbesondere wird hervorgehoben, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von blutverdächtigen Flecken an Messern, Geweben und dergleichen die Sicherheit des Untersuchungsergebnisses eine um so grössere ist, je frischer eine Blutspur zur Untersuchung kommt. Am ungünstigsten und meist negativ gestaltet sich die Untersuchung, wenn ältere Blutflecken auf metallischer Unterlage durch Rost verändert sind, weil der Blutfarbstoff und die Albuminate des Blutes mit dem Eisenoxyd Verbindungen eingehen, in welchen der Blutfarbstoff seine Löslichkeit im Wasser einbüsst, indem dadurch die mikrochemische Untersuchung nicht nur erschwert, sondern auch die Feststellung des Thatbestandes in den meisten Fällen geradezu unmöglich gemacht wird. Ebendasselbe geschieht dann, wenn Blut auf Geweben längere Zeit eingetrocknet ist.

Es ergiebt sich hieraus, dass die mühevollen und sehr zeitraubenden Untersuchungen auf Blutflecken in der Mehrzahl der Fälle deshalb ein negatives Resultat haben, weil die Untersuchungsobjecte viel zu spät, häufig erst nach Monaten in die Hände des Sachverständigen gelangen.

Andererseits liegt es auf der Hand, dass bei möglichst frischer Untersuchung auch negative Ergebnisse eine viel maassgebendere Verwerthung gestatten, als wenn das negative Ergebniss als Folge chemischer Veränderungen an den veralteten Flecken von vornherein zu erwarten ist.

Das Vorstehende gilt auch für den Nachweis von anderweitigen Flecken, Eiterzellen und sonstigen Formelementen.

Das unterfertigte Königl. Staatsministerium sieht sich demgemäss veranlasst, alle zur Anregung gerichtlich-chemischer und mikroskopischer Untersuchungen zuständigen Beamten und Behörden auf die Wichtigkeit der vorerörterten Gesichtspunkte hinzuweisen und denselben dringlichst anzuempfehlen, dass in allen Fällen, in welchen es sich um den Nachweis von Blut und ähnlichen Dingen handelt, die Untersuchungsobjecte mit möglichster Beschleunigung an die betreffenden Medicinalcomité's eingesendet werden, und dass nach Thunlichkeit zugleich angegeben werde, zu welcher Zeit die zu untersuchenden Flecken muthmaasslich entstanden sind.

[1]) Sehr ausführlich ist dieser Gegenstand in dem vortrefflichen Werkchen: Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke für Aerzte und Juristen,

Um die Formelemente eines Blutfleckens zur Wahrnehmung zu bringen, ist es erforderlich, denselben mit Lösungsmitteln zu behandeln.

Zu dem Zwecke legt man ein Splitterchen des Fleckens (eventuell die vom Blute durchdrungene Substanz oder das, was man von dieser abschabte oder abschnitt) auf ein gläsernes Objecttäfelchen, fügt einige Tropfen destillirten Wassers hinzu und beobachtet nun mittelst des Mikroskops, anfangs bei schwacher Vergrössung (80- bis 120fach), später bei stärkerer Vergrösserung (ungefähr 400fach) unausgesetzt und aufmerksam die Reaction, welche das Lösungsmittel auf das Object ausübt. Besteht dasselbe aus Blut, so quillt es, je nach seiner Beschaffenheit (seinem Alter, seiner Dichtigkeit u. a. m.) mehr oder weniger rasch und bedeutend auf. Dabei wird das Präparat lockerer, durchsichtiger und blasser und färbt das Wasser röthlich bis roth. Beim Beginn des Durchsichtigwerdens bemerkt man, dass die Substanz des Objects, welches nunmehr den Anblick eines Netzwerkes darbietet, aus zahlreichen, kleinen, zusammengedrängten, vielfach in einander geschobenen, rundlichen Elementen besteht, welche die meistens mannigfach und in verschiedenem Grade veränderten rothen Blutkörperchen darstellen. Ausser diesen nimmt man in dem Netzwerke eine verhältnissmässig geringe Anzahl grösserer, fein granulöser, ziemlich scharf contourirter, rundlicher Gebilde wahr, welche aus den farblosen oder weissen Blutkörperchen bestehen. Wirkt das Wasser längere Zeit ein, so werden sowohl die rothen, als auch die weissen Blutkörperchen zerstört, und es entsteht eine Lösung, in welcher faserige, unregelmässig geformte Theilchen, die aus dem geronnenen Blutfaserstoff, Fibrin, bestehen, sich erkennen lassen, histiologische Elemente jedoch nicht mehr nachgewiesen werden können. Vor der Auflösung verblassen die Contouren der Blutkörperchen mehr und mehr, und zuletzt werden die Körperchen so blass, dass man sie nur noch bei starker Vergrösserung, und wenn man das Gesichtsfeld beschattet, wahrnehmen kann.

Die weissen Blutkörperchen widerstehen der Einwirkung des Wassers länger als die rothen. Oft findet man dieselben noch vollkommen unverändert, wenn die rothen Blutkörperchen schon vollständig in Folge der Einwirkung des Wassers verschwunden sind.

Fig. 3 auf Tafel 1 stellt ein Körnchen trocknen menschlichen Blutes bei 320facher Vergrösserung dar, welches in Wasser gebracht und in Auflösung begriffen ist. Man sieht das charakteristische Netzwerk und die fein granulösen farblosen Blutkörperchen. Rechts, unten, ist der Auflösungsprocess am weitesten vorgeschritten, das Netzwerk ist verschwunden.

---

deutsche Ausgabe, nach der vom Medicinal-Departement des Ministerii des Innern zu St. Petersburg im Jahre 1870 veranstalteten russischen Ausgabe, St. Petersburg 1871, behandelt worden.

Fig. 4 auf Tafel 1 stellt dasselbe wie Fig. 3 dar, nur ist die Auflösung eine fast vollständige. An Stelle des Netzwerkes ist eine ausserordentlich feine, aus Pünktchen bestehende Substanz — aus den Residuis der rothen Blutkörperchen bestehend — getreten, in welcher jedoch die weissen Blutkörperchen noch deutlich zu erkennen sind[1]). Vergrösserung 320fach.

Wenn man den Blutfleck mit solchen Flüssigkeiten behandelt, welche nicht, wie das Wasser, zersetzend auf die histiologischen Elemente des Blutes einwirken, so gelingt es häufig, vorausgesetzt, dass der Fleck noch frisch ist, dieselben mit grösserer Deutlichkeit zur Wahrnehmung zu bringen. Am besten eignen sich hierzu Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung sich derjenigen des Blutserums am meisten nähert. Schultze hat vorgeschlagen, sich eine solche Flüssigkeit aus Amniosflüssigkeit (Fruchtwasser) durch Zusatz von so viel Jodtinctur, dass eine weingelbe Farbe entsteht, darzustellen. Vortrefflich eignet sich auch eine Lösung von 30 g Eiweiss, 40 g Kochsalz in 270 g Wasser; auch eine wässerige Lösung von $^1/_2$ Proc. Kochsalz oder von 4 bis 6 Proc. Glaubersalz leistet gute Dienste. Landois empfiehlt zu dem Zwecke namentlich die Pacini'sche Flüssigkeit, eine wasserhelle Lösung von 2 g Quecksilberchlorid, 4 g Chlornatrium und 26 g Glycerin in 226 g Wasser, die man vor der Anwendung mit 2 Thln. Wasser verdünnt. Nach Virchow behandelt man die aufgetrockneten Flecken mit concentrirter, nach Malinin mit 30procentiger Kalilauge; auch schwefelsäurehaltiges Glycerin oder anhaltende Behandlung mit Wasser, unter Durchleiten eines Stromes Kohlensäure, sollen häufig gute Dienste leisten. Weicht man den Flecken ohne Reiben mit der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten auf, so treten nicht selten die Charaktere der Formelemente und des Fibrins auf das Deutlichste hervor. Im Falle die Blutkörperchen in der Flüssigkeit bereits sehr blass geworden oder gar nur noch als Stroma vorhanden sein sollten, macht ein Zusatz einer weingelben wässerigen Jodjodkaliumlösung zum mikroskopischen Präparate dieselben mitunter um vieles deutlicher. Durch Aufweichen mittelst concentrirter Weinsäurelösung treten die weissen Zellen besonders scharf hervor.

Fig. 1 auf Taf. 1 liefert ein Bild von normalen menschlichen Blutkörperchen aus geschlagenem (fibrinfreiem) Aderlassblut bei ungefähr 400maliger Vergrösserung. Die rothen Blutkörperchen erscheinen theils einzeln, theils zu geldrollenartigen Gebilden vereinigt. Die einzelnen liegen theils auf ihren flachen Seiten, theils auf dem Rande; im ersteren Falle erscheinen sie als kreisrunde Scheiben mit scharfen Contouren; die ovalen Körperchen sind solche, die im Rollen begriffen, ihre Fläche schräg nach oben und unten kehren; kehren sie den Rand nach oben,

---

[1]) Beide Figuren sind der oben erwähnten „Anleitung zur Untersuchung verdächtiger Flecke" entlehnt.

so stellen sie längliche, schwach bisquitförmige Stäbchen dar. Die Geldrollen erscheinen daher aus solchen Stäbchen zusammengesetzt; steht eine solche Rolle aufwärts, so sieht man nur die obere Fläche des obersten Blutkörperchens, die Ränder und Schatten sind aber wegen der darunter liegenden dunkler und markirter. Je mehr Zellen über einander liegen, desto intensiver erscheinen sie gefärbt. Zwischen den rothen Blutkörperchen sind hier und da einzelne farblose Zellen als runde, blasse, auf der Oberfläche mattgranulöse Körperchen sichtbar; dieses sind die weissen Blutkörperchen.

Fig. 2 auf Tafel 1 soll die Veränderungen darstellen, welche die Blutkörperchen beim Verdunsten der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, zeigen. Die Volumverminderung, welche die Folge des bei dem Eintrocknen stattfindenden Wasserverlustes ist, documentirt sich am häufigsten in einer sägeartigen Kerbung des Randcontours, die Blutkörperchen erscheinen in diesem Falle wie angeätzt. Erreicht die Kerbung eine gewisse Tiefe, so erhalten dieselben ein sternförmiges oder „stechapfelförmiges“ Ansehen. Oft aber tritt durch Schrumpfung eine solche Faltung der Hüllmembran über die ganze Oberfläche ein, dass die Blutkörperchen wie aus Körnchen zusammengesetzt erscheinen. In diesem Falle gewähren sie das Bild von Himbeeren. Trocknen die Blutkörperchen sehr schnell ein, so erscheinen sie in Form scharf contourirter Ringe, wie am unteren rechten Rande der Figur. Vergrösserung etwa 400malig [1]).

Ein sicheres Urtheil darüber abzugeben, ob Blutflecken von Menschenblut oder Thierblut herrühren, wird jeder Chemiker ablehnen. Die Blutkörperchen des menschlichen Blutes sind die grössten, die vom Rinde sind etwa $^3/_4$, die vom Schafe etwa $^1/_2$ so gross als die vom Menschen [2]). Die Gestalt der Blutkörperchen des Menschenblutes und des Blutes der Säugethiere — mit Ausnahme der Familie Cameli — ist eine rundliche, platt gedrückte. Die Blutkörperchen der Vögel und der meisten Fische sind elliptisch und flach.

Wer sich im Besitze eines Spectralapparates befindet, kann endlich unter Umständen das Vorhandensein von in Wasser löslicher Blutsubstanz auch spectralanalytisch nachweisen.

Gefärbte Stoffe haben bekanntlich die Eigenschaft, gewisse gefärbte Strahlen des weissen Sonnenlichtes zu absorbiren, ein und dieselben für ein und dieselbe Substanz. Bringt man eine concentrirte wässerige unter Luftzutritt bereitete Lösung des Hämoglobins, d. i. des in dem Blute enthaltenen Farbstoffs, oder eine concentrirte Lösung von Blut in Wasser, vor den Spalt eines Spectralapparates, und lässt man durch

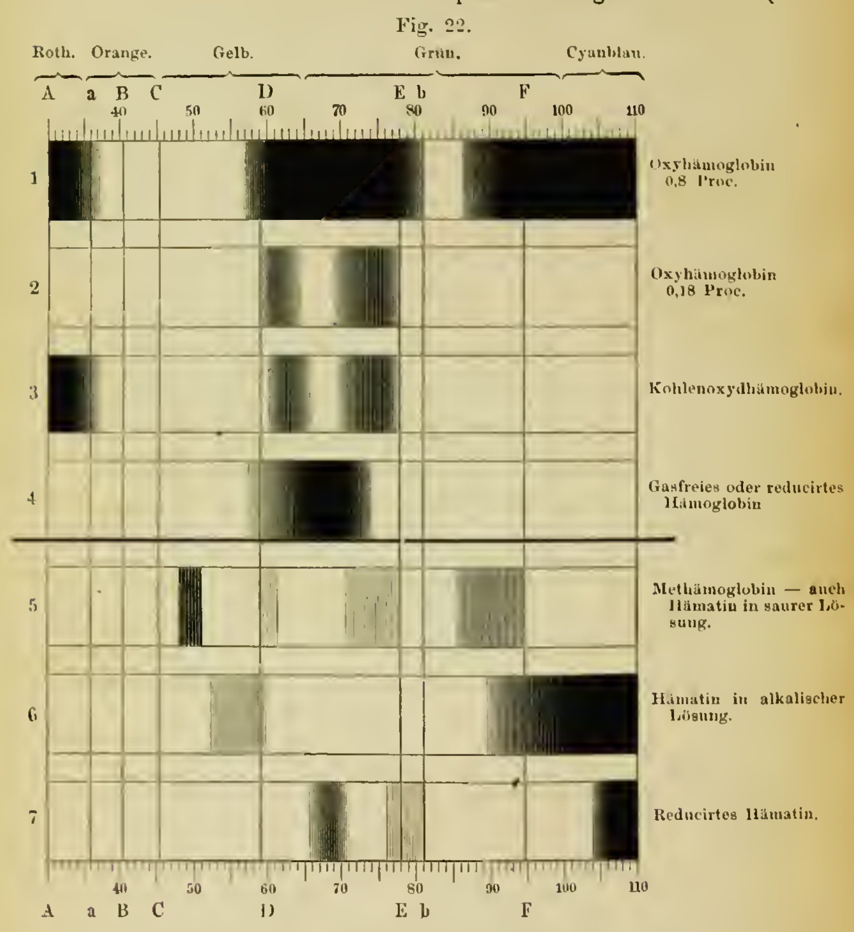
---

[1]) Fig. 1 und 2 und Beschreibung nach Funke's Atlas der physiologischen Chemie, 2. Aufl.

[2]) Vgl. Carl Schmidt: Die Diagnostik verdächtiger Flecke in Criminalfällen. Mitau und Leipzig, 1848; auch Erdmann, Journal f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 1.

die Lösung einen mittelst eines Heliostaten reflectirten Strahl directen Sonnenlichtes hindurchfallen, oder beleuchtet man die Lösung möglichst intensiv mittelst einer Gas- oder Petroleumlampe, so zeigt sich, dass das ganze Spectrum mit Ausnahme des zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und *B* des Sonnenspectrums liegenden Theils (Roth

Fig. 22.



Die verschiedenen Absorptionsspectra des Blutfarbstoffes. — In allen Spectren sind die Fraunhofer'schen Linien und ein Maassstab (Scala) nach mm eingezeichnet.

und Orange) ausgelöscht ist (vergl. die dem Lehrbuch der Physiologie des Menschen von L. Landois entnommene Figur 22). Wird die Lösung mit Wasser verdünnt, so findet zunächst Aufhellung des Spectrums bis zur Linie *D* im Gelb statt, bei weiterer Verdünnung hellt sich auch der zwischen den Linien *EF* im Grünen liegende Theil des Spectrums auf, und endlich, bei noch weiterer Verdünnung, er-

scheint des ganze Spectrum bis zum Violett. In diesem kann man nun aber zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* in der grünen und gelben Zone zwei dunkle, durch einen hellen Zwischenraum von einander getrennte Streifen (Absorptionsstreifen, Absorptions- oder Spectralbänder genannt) wahrnehmen, welche durch die Anwesenheit des Blutes bedingt sind und das Spectrum des Blutfarbstoffs, des Hämoglobins, charakterisiren. Der der Linie *D* am nächsten liegende Streifen ist schmaler und schärfer begrenzt, als der näher an der Linie *E* im Grün gelegene. Gewiss ein interessantes Verhalten des Hämoglobins, auf welches Hoppe-Seyler zuerst aufmerksam gemacht hat! Man darf nun annehmen, dass die erwähnten Absorptionsstreifen nicht dem Hämoglobin an sich, sondern einer Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, dem Oxyhämoglobin, zukommen. Das Hämoglobin besitzt nämlich die Fähigkeit, sich schon beim Schütteln seiner Lösung mit Sauerstoff mit diesem zu einer sehr locker zusammengesetzten Verbindung zu vereinigen. Jede unter Zutritt der Luft bereitete oder mit Luft geschüttelte Lösung des Hämoglobins oder des Blutes enthält demnach Oxyhämoglobin. Die Streifen, welche die Gegenwart des Oxyhämoglobins charakterisiren, treten am deutlichsten in Lösungen von 1 cm Dicke und bei einem Gehalte der Lösung von 1 pro Mille an Hämoglobin auf, sind aber auch noch bei einem Gehalte von 0·1 pro Mille sichtbar. Verdünnt man solche Lösungen stärker, so verschwindet allmälig zunächst der Absorptionsstreifen bei *E*, schliesslich auch der bei *D* (Gorup-Besanez). Fig. 22, 2 giebt die Lage und Breite der Streifen in einer 0·18procentigen Lösung an.

Lässt man auf eine Lösung von Oxyhämoglobin stark reducirende Agentien einwirken, fügt man z. B. zu einer solchen einige Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten wässerigen Lösung von Weinsäure und Eisenvitriol, oder von farblosem Schwefelammonium, so wird das Oxyhämoglobin reducirt, in sauerstofffreies, sogenanntes reducirtes Hämoglobin verwandelt, wobei die scharlachrothe Färbung der Lösung in eine mehr weinviolettrothe übergeht (Stokes). Diese Reduction des Oxyhämoglobins findet auch bei dem Stehen seiner Lösung in verschlossenen Gefässen statt. Beobachtet man Lösungen von Oxyhämoglobin während ihrer Reduction mittelst des Spectralapparates, so bemerkt man, dass allmälig die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins verschwinden, und dass an Stelle des früheren hellen Zwischenraumes ein breiter diffuser Absorptionsstreifen tritt. Zugleich wird die Lichtabsorption im Blau schwächer (Fig. 22, 4). Schüttelt man letztere Lösung mit Luft oder mit Sauerstoff, so verschwindet dieser Streifen wieder, und es treten von neuem die beiden Absorptionsstreifen auf, welche das Oxyhämoglobinspectrum charakterisiren.

Versetzt man eine Lösung von Oxyhämoglobin oder von reducirtem Hämoglobin mit oxydirenden Substanzen, am besten mit einer Lösung

von Jodkalium, so erhält man eine Lösung von Methämoglobin, einer Verbindung, die mehr Sauerstoff als das Oxyhämoglobin enthält (Hoppe-Seyler[1]). Die Lösung zeigt, ähnlich dem Hämatin in saurer Lösung, vier Absorptionsstreifen (Fig. 22, 5).

Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Hämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden Streifen, und es färbt sich die Lösung mahagonibraun, indem Hämatin in saurer Lösung entsteht, kenntlich an vier Absorptionsstreifen in Gelb und Grün (Fig. 22, 6). Uebersättigt man diese Lösung mit Ammoniak, so bildet sich Hämatin in alkalischer Lösung, einen Absorptionsstreifen an der Grenze von Roth und Gelb bewirkend (Fig. 22, 6). Ein Zusatz von reducirenden Agentien bringt diesen Streifen zum Verlöschen und ruft zwei breite Streifen im Gelb hervor, herrührend von dem somit entstandenen reducirten Hämatin (Hämochromogen) (Fig. 22, 7). Nach Hoppe-Seyler treten die Hämatinstreifen noch deutlich in einer Lösung von 1 g Hämatin in 6667 cbcm Lösungsmittel bei 1 cm Dicke der Flüssigkeitsschicht auf.

Handelt es sich nun darum, muthmaasslich aus Blut entstandene Flecken spectroskopisch zu untersuchen, so behandelt man dieselben mit Wasser, bringt die erforderlichenfalls durch Absetzen oder Filtriren geklärte Lösung in einem Gefässe mit planparallelen Wänden vor den Spalt des Spectralapparates, beleuchtet die Lösung durch eine Petroleum- oder Gaslampe oder durch Sonnenlicht (siehe oben), und betrachtet sodann das in dem Apparate gebildete Spectrum, sowie die über demselben befindliche Scala. Zu der Prüfung ist in den meisten Fällen das kleine Steinheil'sche, in den Laboratorien gebräuchliche Spectroskop tauglich. Wie der Versuch angestellt wird, ergiebt sich aus Fig. 23[2]).

Auf der Mitte der kreisförmigen Eisenplatte ist ein Prisma befestigt, dessen brechende Flächen gewöhnlich Kreisflächen bilden. Dieselbe Platte trägt auch die drei Röhren *A*, *B*, *C*. *B* ist das astronomische Beobachtungsfernrohr. Das Rohr *A* ist ein Fernrohr, welches

---

[1]) Nach neueren Arbeiten, u. A. von J. G. Otto, sollen Oxyhämoglobin und Methämoglobin gleichviel Sauerstoff enthalten.

[2]) Vortrefflich eignet sich zur spectroskopischen Untersuchung des Blutes das kleine von W. Vogel construirte „Taschenspectroskop“ oder „Universalspectroskop“, welches mit allem Zubehör für 48 Mark u. A. bei dem Optiker Krüss in Hamburg zu haben ist. Das mit zwei Prismen versehene Spectroskop gestattet zwei Spectren, eins über dem anderen, gleichzeitig zu besichtigen und somit die Vergleichung der zu untersuchenden, aus dem fraglichen Object erhaltenen Flüssigkeiten mit den entsprechenden aus Blut. Der Apparat ist von Vogel in dessen Buche: „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe“, Nördlingen 1877, sowie auch in Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem. Bd. 17, S. 187 beschrieben worden. Uebrigens liegt jedem bezogenen Exemplare eine genaue Beschreibung des Apparates mit Angabe seiner Handhabung bei.

statt des Oculars einen zum Einlassen des Lichts bestimmten senkrechten Spalt besitzt; das Rohr *C* trägt die photographische Abbilduug einer Millimeterscala, welche auf einer Glasplatte in der *Camera obscura* in verkleinertem Maassstabe hergestellt ist. Sie ist bis auf den schmalen Streifen, auf welchem sich die Theilstriche und die Zahlen befinden, mit Stanniol gedeckt. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Petroleum- oder Gasflamme erleuchtet.

Die Achsen der Röhren *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A*

Fig. 23.

geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die Spectren, welche durch Brechung entstehen, wenn das gefärbte Licht durch *A* kommt, und das durch Reflexion sich bildende Spiegelbild der in *C* befindlichen Scala an ein und demselben Orte, so dass die Absorptionsstreifen auf der Scala abgelesen werden können.

Fig. 24.



In dem auf dem Stativ dicht vor dem Spalte des Fernrohres *A* stehenden Glaskästchen mit planparallelen Wandungen (dem Hoppe-Seyler'schen Hämatinometer), deren Abstand zweckmässig 1 cm beträgt, befindet sich die Blutlösung, und hinter dieser eine Petroleumlampe oder Gaslampe. Statt des Hämatinometers kann man nach dem Vorschlage von Gornp-Besanez auch ein Fläschchen mit planparallelen Wänden anwenden, wie ein solches in Fig. 24 in natürlicher Grösse dargestellt ist. Das Fläschchen fasst nur 3 cbcm Flüssigkeit.

Sehr geringe Mengen von Flüssigkeit bringt man in einem dünnen Glasröhrchen der Länge nach vor den besonders eng gestellten Spalt des Spectroskops.

Ist in der Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen, bei passendem Gehalt derselben an Blutfarbstoff, in dem Spectrum die beiden für die Gegenwart des Oxyhämoglobins charakteristischen Streifen. Lassen sich dieselben nicht erkennen, so prüft man die Flüssigkeit in dickerer Schicht spectroskopisch, indem man sie zu diesem Zwecke in einer weiten Probirröhre vor den Spalt des Apparates bringt. Gelingt es, die charakteristischen Streifen wahrzunehmen, so ist die Gegenwart von Blut bewiesen.

Zur weiteren Bestätigung dessen giebt man zu der die beiden Absorptionsstreifen zeigenden Flüssigkeit einige Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von Eisenvitriol und Weinsäure oder von farblosem Schwefelammonium, wodurch die beiden Streifen verschwinden, und das für die Gegenwart von reducirtem Hämoglobin charakteristische breite Band auftritt, welches durch Schütteln der Flüssigkeit mit Luft wieder in die beiden Oxyhämoglobinstreifen übergeht. Erhält man von vornherein das Reductionsband, dann enthält die aus den Flecken dargestellte Lösung reducirtes Hämoglobin. In diesem Falle kann man durch Schütteln mit Luft die beiden Oxyhämoglobinstreifen hervorrufen.

Wenn auch Lösungen von Carmin in Alkalien ähnliche Absorptionsstreifen wie Oxyhämoglobinlösungen geben, so wird dadurch der Werth der Methode doch nicht beeinträchtigt, da jene Absorptionsstreifen eine andere Lage im Spectrum haben, als die des Oxyhämoglobins. Ausserdem kennen wir bislang keine rothe Flüssigkeit, welche bei Entziehung und Zufuhr von Sauerstoff dieselben Erscheinungen im Spectroskop zeigt, wie Blut [1]).

Giebt man zu der die Oxyhämoglobinstreifen zeigenden Lösung einige Tropfen concentrirter Essigsäure, so wird das Hämoglobin in Hämatin umgewandelt, und die Lösung zeigt dann die für saure Hämatinlösungen charakteristischen Absorptionsstreifen, vorausgesetzt, dass sie in hinreichend dicker Schicht angewandt wird. Durch Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zu der sauren Hämatinlösung bis zur alkalischen Reaction treten die in Fig. 22, 6 dargestellten, für das Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung charakteristi-

---

[1]) Reichhardt hat bei Gelegenheit einer Untersuchung von Zeug, welches mit Indigcarmin gefärbt war, zuerst beobachtet, dass eine alkalische Lösung von Purpurinschwefelsäure die für Hämatin in saurer Lösung charakteristischen Absorptionsbänder giebt. Nach Vogel kann man jedoch das Spectroskop trotzdem zum Nachweis von Blut auf mit Indigcarmin gefärbten Zeugen benutzen, da beim Kochen mit Kalilauge die Purpurinschwefelsäure, nicht aber das Hämoglobin zerstört wird, so dass danach nur das für „Hämatin in alkalischer Lösung“ charakteristische Spectrum auftritt.

schen Streifen auf. Statt die saure Lösung des Hämatins direct vor den Spectralapparat zu bringen, empfiehlt Gorup-Besanez ihr durch tüchtiges Schütteln mit Aether in einem Stöpselcylinder das Hämatin zu entziehen und die von der wässerigen Lösung getrennte ätherische Lösung, welche charakteristisch bräunlichroth gefärbt erscheint, zur Prüfung im Hämatinometer oder Probirröhrchen anzuwenden. Es gelingt so oft, aus verdünnten wässerigen Hämatinlösungen, welche die Absorptionsstreifen nicht erkennen lassen, verhältnissmässig concentrirte ätherische Lösungen darzustellen, welche die charakteristischen Streifen zeigen.

Der Nachweis des Blutfarbstoffs mittelst des Spectralapparates ist, obgleich von hohem wissenschaftlichen Interesse, für die Praxis dennoch, wie schon gesagt, nur von eingeschränkter Anwendbarkeit. Meistens werden nur so geringe Blutmengen vorliegen, dass es nicht möglich sein wird, aus ihnen Flüssigkeiten, welche die für Blutfarbstoff charakteristischen Absorptionsstreifen zeigen, zu erhalten. Dazu kommt, dass alte Blutflecken Lösungen liefern, welche die Oxyhämoglobinstreifen entweder gar nicht oder nur sehr undeutlich zeigen. Ich konnte aus bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknetem Hühnerblute, welches etwa ein Jahr in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt war, keine Lösung erhalten, welche mittelst des Spectralapparates die Hämoglobinstreifen erkennen liess, während sich aus einer minimalen Menge desselben mit der grössten Leichtigkeit Tausende von Häminkrystallen darstellen liessen. Auch Gorup-Besanez giebt an, dass Lösungen von nur einige Wochen alten Flecken die Oxyhämoglobinstreifen nicht mehr zeigen. Gekochtes, nicht lösliches, chemisch zersetztes Blut kann selbstverständlich die Absorptionsstreifen ebenfalls nicht mehr geben, gefrorenes und wieder aufgethautes Blut giebt dieselben. Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass wenn man die spectralanalytischen Versuche anstellen will, sie die ersten sind, welche angestellt werden; nach denselben kann man die Lösungen zur Bildung von Häminkrystallen u. s. w. benutzen.

Ganz vortrefflich eignet sich das Spectroskop zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blute bei Vergiftungen mit dem Gase. Das Kohlenoxyd geht nämlich mit dem Hämoglobin eine Verbindung ein, Kohlenoxydhämoglobin genannt, welche weit beständiger als die des Blutfarbstoffes mit Sauerstoff ist, kirschroth, nicht dichroitisch erscheint und im Spectrum zwei dem Oxyhämoglobin sehr ähnliche, nur etwas näher an einander und zum Violett hin liegende Absorptionsstreifen zeigt. Sie sind in Fig. 22, 3 dargestellt. Leicht erkennt man das Kohlenoxydhämoglobin jedoch daran, dass reducirende Substanzen (Schwefelammonium u. s. w. s. oben), welche auf das Oxyhämoglobin einwirken, d. h. die für diese Verbindung charakteristischen Streifen auslöschen, auf das Kohlenoxydhämoglobin ohne Wirkung sind, dieses nicht in „reducirtes“ verwandeln (Hoppe-Seyler). Ein ferneres

gutes Erkennungsmittel des Kohlenoxydhämoglobins gegenüber dem Oxyhämoglobin besteht in der Natronprobe[1]). Eine zehnprocentige Aetznatronlösung zu einer Lösung von jenem hinzugefügt, erzeugt nach kurzem Erwärmen eine zinnoberrothe Färbung, während unter denselben Bedingungen eine Lösung von Oxyhämoglobin eine schwarzbraungrünliche Färbung annimmt. Die spectralanalytische Untersuchung und die Natronprobe lassen sogar noch $^1/_{10}$ Proc. Kohlenoxydhämoglobin im Oxyhämoglobin erkennen. Wegen seiner grösseren Beständigkeit widersteht das Kohlenoxydhämoglobin äusseren Einflüssen, so auch der Fäulniss, weit länger als Oxyhämoglobin[2]).

Endlich kann das Spectroskop zum Nachweise von Blausäure im Blute benutzt werden. Es vereinigt sich nämlich auch der Cyanwasserstoff mit Hämoglobin zu einer leicht zersetzlichen Verbindung, welche im Blute von mit Blausäure Vergifteten enthalten ist

---

[1]) Man wende keinen zu grossen Ueberschuss des Reductionsmittels an, weil dadurch Zersetzungen des Hämoglobins herbeigeführt werden und dann die Streifen, welche die Gegenwart von „reducirtem Hämatin" charakterisiren, im Spectrum erscheinen.

[2]) L. Landois konnte in dem Blute einer an Kohlenoxydvergiftung gestorbenen Frau, welches in stinkendste Fäulniss übergegangen war, aber trotzdem seine kirschrothe Farbe bewahrt hatte, durch das Spectroskop und die Natronprobe noch ganz bestimmt, nach Verlauf von 18 Monaten, das Kohlenoxyd erkennen. Ja selbst nach zwei Jahren hat man auf dem angegebenen Wege das Kohlenoxyd in einem Blute noch nachweisen können, welches in einer gefüllten und verschlossenen Flasche, zur Verhütung der Fäulniss, aufbewahrt war.

Eine vortreffliche grössere Arbeit über den oben beregten Gegenstand hat A. Jäderholm veröffentlicht. Sie führt den Titel: „Die gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung" und ist als deutsche Originalausgabe 1876 im Verlage von J. Springer erschienen. Denselben Gegenstand hat J. v. Fodor in ausführlicher Weise in einer Abhandlung: „Das Kohlenoxyd in seinen Beziehungen zur Gesundheit" behandelt, welche in der deutschen Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege, Bd. 12, S. 377 erschienen ist.

Begreiflich lässt sich auch umgekehrt Kohlenoxyd in Luft mittelst Blut nachweisen, worauf zuerst Vogel aufmerksam gemacht hat; ja dieser Nachweis ist sogar, was Sicherheit und Einfachheit anbelangt, allen anderen Methoden vorzuziehen. Man verfährt dazu in der Weise, dass man eine mit Wasser gefüllte Flasche in dem das Gas enthaltenden Zimmer entleert, 2 bis 3 ccm eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes, welches eben nur noch einen Stich ins Rothe, dabei aber die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins im Spectroskope bei Reagensglasdicke noch deutlich zeigt, zusetzt und einige Minuten schüttelt. Bei Kohlenoxydgehalt der Luft tritt sofort eine Farbenänderung in Rosa ein, und auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium verschwinden die beiden Absorptionsstreifen nicht, während dieselben bekanntlich in kohlenoxydfreiem Blute bei dieser Reaction durch ein breites, verwaschenes Band (Fig. 22, 8) ersetzt werden. Auf diese Weise lassen sich nach Vogel's Angabe noch deutlich 0,25 Proc. Kohlenoxyd nachweisen; eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Anwendung grösserer Luftvolume

und zwei mehr zum Violetten hin liegende Streifen hat, als das Oxyhämoglobin. Das Blausäurehämoglobin scheint aus Cyanwasserstoff und Oxyhämoglobin zu bestehen. Es giebt aber ausserdem noch eine Verbindung von Cyanwasserstoff mit sauerstofffreiem Hämoglobin.

---

ist nicht erreicht worden. Näheres über den Nachweis von Kohlenoxyd mittelst Blut findet sich u. A. in der Abhandlung von W. Hempel: „Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases" (Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 18, S. 399) und in der von C. H. Wolff: „Ueber den Nachweis minimaler Mengen von Kohlenoxyd in der atmosphärischen Luft" (Pharm. Zeitschr. 1880, S. 268).

NACHTRÄGE.

Untersuchung auf Oxalsäure.

Die technische Verwendung, welche die giftige Oxalsäure, z. B. in der Färberei, Bleicherei und auch wohl in den Haushaltungen, unzweckmässiger Weise, zum Reinigen von kupfernen oder messingenen Gegenständen gefunden hat, sowie die Benutzung ihres fast ebenso giftig wirkenden Kaliumsalzes, welches im Handel als Kleesalz bezeichnet wird, zum Entfernen von Dinten- und Rostflecken lassen es begreiflich erscheinen, dass durch dieselbe häufig Vergiftungen aus Unachtsamkeit oder durch Verwechselung mit unschädlichen, ähnlich aussehenden Substanzen, z. B. mit Bittersalz, vorkommen. Aber auch zum Selbstmorde und zum Verbrechen des Giftmordes sind die genannten Präparate nicht selten verwendet worden [1]).

Aus dem Leichenbefunde werden sich nicht gerade häufig Hinweise auf Oxalsäurevergiftungen ergeben, namentlich dann nicht, wenn die Leiche schon in einem vorgerückten Stadium der Fäulniss sich befindet. Meistens wird der grössere Theil des Giftes bald nach der Einführung, schon aus den ersten Wegen, durch Erbrechen entfernt, und das bei der Fäulniss sich bildende Ammoniak kann die saure Reaction der Contenta, welche durch eingeführte Oxalsäure hervorgerufen wird, völlig wieder aufheben; auch veranlassen neutrale oxalsaure Salze nur geringe Degenerationen der ersten Wege. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schleimhaut des Magens und Zwölffingerdarmes resp. des Magenschleims von mit Oxalsäure oder Oxalaten vergifteten Personen finden sich nach Bischoff [2]) nicht selten an einzelnen Stellen

---

[1]) Auffallender Weise entfallen die meisten dieser Vergiftungen auf England und hier vorzugsweise auf die Hauptstadt London und die Grafschaft Middlesex. In Deutschland sind erst in jüngster Zeit Vergiftungen mit Oxalsäure (Zuckersäure, Kleesäure), und nicht minder mit Kleesalz, in Mode gekommen.

[2]) „Zur Ermittelung der Oxalsäure bei Vergiftungen“, Rep. d. analyt. Chem. 1883, S. 308 und: „Vertheilung der Oxalsäure im Organismus bei Ver-

sehr reichliche, an anderen Stellen weniger zahlreiche kleine Krystalle, welche vorwiegend klinorhombische Prismen darstellen. Denselben Krystallen begegnet man in den Harncanälchen der Nieren. Vereinzelt beobachtet man scharfkantige, quadratische Octaëder, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen und, wie die klinorhombischen, aus oxalsaurem Calcium bestehen.

Beide Kategorien von Krystallen sind unlöslich in kaltem und warmem Wasser, auch in Ammoniak, Kalilauge und in Essigsäure, sie lösen sich dagegen in Mineralsäuren. Beim Glühen auf dem Platinblech verwandeln sie sich ohne Schwärzung (wenn frei von fremden Beimengungen!) in kohlensaures Calcium und brausen dann beim Uebergiessen mit Säuren auf.

Am schönsten kann man diese Krystalle sichtbar machen, wenn man sie unter dem Polarisationsmikroskope auf ihr Verhalten im polarisirten Lichte und gegen die genannten Agentien prüft. Es treten dann die Krystalle leuchtend aus dem dunklen Gesichtsfelde hervor, heben sich von den etwa vorhandenen störenden Beimengungen, die, wenn sie gleichfalls optisch wirksam sein sollten, durch das eine oder andere der angegebenen Agentien entfernt werden können, ganz bestimmt ab[1]).

Zur Abscheidung der freien und auch der sogenannten halbgebundenen Oxalsäure des Kleesalzes[2]) zieht man das im Wasserbade möglichst ausgetrocknete Untersuchungsobject wiederholt mit siedendem absolutem Alkohol aus, verdunstet die vereinigten Auszüge bis zur Extractdicke, nimmt den Rückstand nochmals in Alkohol auf, entfernt etwa Ungelöstes durch Filtration, dunstet abermals ein, nimmt den dann bleibenden Rückstand in Wasser auf und versetzt die klare wässerige Lösung, nach Hinzufügung von Essigsäure (um Fällung von phosphorsauren Erden zu verhüten), mit einer Lösung von Chlorcalcium

giftungen", — Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 16, S. 1347. Nach Bischoff tritt auf Organen der mit Oxalsäure Vergifteten oft und schnell eine massenhafte Entwickelung von Schimmelpilzen ein.

[1]) Im Blute mit Oxalsäure Vergifteter findet man das Oxalat nach Bischoff meistens in kleinen Quadratoctaëdern. Das durch pflanzliche Nahrungsmittel oder Medicamente etwa eingeführte Calciumoxalat ist von den angegebenen Formen leicht zu unterscheiden. Die spiessähnlichen oder nadelförmigen, zuweilen zu Bündeln angeordneten quadratischen Prismen, mit Quadratoctaëdern combinirt, verschiedener Pflanzen, z. B. die Raphiden der Rhabarberwurzel, sind so charakteristisch anders gestaltet, dass man durch dieselben nicht wohl getäuscht werden kann.

[2]) Bischoff giebt an, dass unter dem Namen „Kleesalz" gegenwärtig in Berlin häufiger nicht das eigentliche Kleesalz, das saure Kaliumoxalat, sondern das „übersaure" Salz geht, welches, da es erheblich schwerer löslich als das Monokaliumoxalat ist, im Vergleich zu diesem weniger giftig wirkt. Das Monokaliumdioxalat spaltet sich beim Digeriren mit Alkohol in unlösliches saures Salz und lösliche Oxalsäure, so zwar, dass gerade die Hälfte der in dem Salze enthaltenen, d. i. die „halbgebundene" Säure, in die Lösung eingeht.

oder essigsaurem Calcium, wodurch die Oxalsäure meistens als reines, weisses Calciumoxalat, vielleicht neben kleinen Mengen von schwefelsaurem Calcium, gefällt wird. Bedient man sich zur Fällung einer Auflösung des letzteren (Gypswasser), so fällt begreiflich das Oxalat frei von Sulfat aus.

Auf die Extraction mit Alkohol folgt eine solche mit Wasser, um die in den Objecten etwa enthaltenen oxalsauren Alkalien (Kleesalz) zu gewinnen, und die Rückstände dieser Behandlung digerirt man mit verdünnter Salzsäure, um endlich etwa vorhandenes oxalsaures Calcium in Lösung überzuführen. Die bei letzterer Operation erhaltenen Lösungen, welche meistens keine reine Fällungen von Calciumoxalat geben, dampft man zur Trockne und entzieht dem Rückstande die Oxalsäure durch Alkohol, den man mit ein wenig Salzsäure ansäuerte. Mit dem Verdampfrückstande dieser Lösung verfährt man dann wie oben angegeben.

Die bei schliesslicher Extraction der Objecte mit salzsäurehaltigem Wasser entstehende, meistens stark braun gefärbte Lösung kann man nach Bischoff zweckmässig auch so behandeln. Man fügt zu ihr einen sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch oxalsaures Calcium mit geringen Mengen von phosphorsaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonmagnesium ausgeschieden wird. Den in der Regel bräunlich gefärbten und durch Decantation gereinigten Niederschlag digerirt man nun mit verdünnter Essigsäure, wodurch die Phosphate, aber auch organische Substanzen aufgelöst werden, sammelt ihn hierauf in einem Filter, wäscht mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol aus, löst ihn abermals in Salzsäure und fällt von neuem mit Ammoniak.

Zur Bestätigung, dass der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag Calciumoxalat ist, können mit ihm, nachdem sein Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen (s. oben) festgestellt ist, etwa noch die folgenden Versuche vorgenommen werden.

Man erwärmt eine nicht zu kleine Menge des trocknen Niederschlages mit concentrirter Schwefelsäure in einem Probirröhrchen mit enger Oeffnung. Die in Freiheit gesetzte Oxalsäure zerfällt unter Aufschäumen der Flüssigkeit in Kohlensäure und Kohlenoxyd; beim Einleiten des Gases, welches sich an der Mündung des Röhrchens entzünden lässt, in Kalkwasser, findet Trübung des letzteren statt.

Eine andere Portion des Niederschlages erwärmt man mit etwas feingepulvertem Braunstein (den man zweckmässig zuvor durch ganz verdünnte Salpetersäure von Carbonaten befreit hat) in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure; die Oxalsäure des Salzes wird zu Kohlensäure oxydirt, welche wie oben nachgewiesen werden kann.

Man kocht eine andere Menge des Salzes mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium; es entsteht unlösliches Calciumcarbonat und eine Lösung von oxalsaurem Natrium, welche nach dem

Uebersättigen mit Essigsäure, auf Zusatz von Chlorcalcium u. s. w. von neuem Calciumoxalat fallen lässt. Tropft man in die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung des Natriumsalzes die rothe Auflösung von Kaliumpermanganat, so wird diese sofort entfärbt, und erwärmt man jene mit einer Lösung von Goldchlorid, so scheidet sich metallisches Gold in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers ab.

Will man aus dem Calciumoxalat die freie Säure darstellen, so kann man das Salz zunächst auf angegebene Weise in Natriumoxalat verwandeln, die mit Essigsäure übersättigte Lösung desselben mit essigsaurem Blei fällen, das oxalsaure Blei, nach dem Auswaschen, in Wasser vertheilen und durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit kräftig nach dem Gase riecht, zersetzen. Das Filtrat von dem Schwefelblei enthält freie Oxalsäure, die beim Eindunsten der Lösung in kleinen Prismen hinterbleibt und, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist weiter gereinigt werden kann.

Bei der Beantwortung der Frage nach einer Oxalsäurevergiftung hat man zu berücksichtigen, dass Oxalsäure oder Oxalate natürliche Bestandtheile vieler Vegetabilien sind, dass sie auch im Harne selten fehlen, dass die Oxalurie als Krankheitssymptom bei Rheumatismus, Podagra u. a. m. auftritt, ja dass selbst in den Fäces Oxalate angetroffen werden. Deshalb wird wohl in der Regel die Säure quantitativ zu bestimmen sein und der Schluss auf eine stattgefundene Oxalsäurevergiftung nur aus grösseren Mengen der Verbindung gezogen werden dürfen.

Zur quantitativen Bestimmung der Säure kann man entweder das Gewicht des auf oben angegebene Weise erhaltenen Calciumoxalates, durch Sammeln in einem getrockneten und gewogenen Filter, feststellen (das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht der Formel: $C_2O_4Ca + H_2O$) oder aber das Calciumoxalat in verdünnter Salzsäure auflösen und in der Lösung mittelst einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte die Oxalsäure titrimetrisch bestimmen.

Dass man die Untersuchung auf Oxalsäure u. s. w. auch mit dem Weinsäure enthaltenden Destillationsrückstande vornehmen kann, der sich bei der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure ergiebt (S. 15), ist selbstverständlich. Zu dem Zwecke verdampft man diesen im Wasserbade (begreiflich, ohne ihn vorher mit Natriumcarbonat abzustumpfen, S. 105) zur Trockne, zieht den Rückstand, wie oben empfohlen, wiederholt mit absolutem Alkohol aus, dunstet ein, nimmt nochmals in Alkohol auf, löst den sich nun ergebenden Verdampfrückstand in Wasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und versetzt sie dann mit reichlichen Mengen Kalkwasser, wodurch eventuell Calciumoxalat, sowie Calciumphosphat und Calciumtartrat, gefällt werden. Fügt man schliesslich zu der Flüssigkeit Essigsäure bis zur sauren Reaction und reichlich Chlorammonium, so bleibt nur das Oxalat ungelöst. Durch Aus-

ziehen der mit Alkohol extrahirten, von der Weinsäure befreiten Objecte mit Wasser und demnächst mit verdünnter Salzsäure erhält man dann die etwa in jenen enthaltenen oxalsauren Alkalien und resp. das Calciumoxalat derselben [1]).

Handelt es sich nur um den Nachweis von Oxalsäure und kommt es dabei nicht darauf an, die Verbindungsform festzustellen, so extrahirte man die Objecte sogleich mit salzsäurehaltigem Alkohol und behandelte die dabei resultirende Lösung wie angegeben [2]).

Zu Seite 19, Anm. 1.

Nach neueren, von Beckurts gemachten Wahrnehmungen sollen Bleisalze das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate nicht hindern [Arch. d. Pharm. (3. Rhe.), Bd. 21, S. 582].

Zu Seite 30, Anm. 1.

Bischoff glaubt auf Grund seiner Erfahrungen, entgegen Sokoloff, der Untersuchung der Muskeln bei der Prüfung auf Blausäure nur eine untergeordnete Bedeutung beimessen zu können.

Zu Seite 61.

Papaverin geht schon aus weinsaurer Lösung (auch aus schwefelsaurer) in beachtenswerther Menge, jedoch sehr allmälig in Aether ein. So wurden z. B. bei einem von Reuss angestellten Versuche einer Lösung von 0·1 g des Alkaloids in 20 cbcm weinsäurehaltigen Wassers durch Schütteln mit 175 cbcm Aether, in Portionen von 100, 50 und 25 cbcm angewandt, ungefähr 0·04 g des Alkaloids entzogen. Nach weiterem dreimaligem Schütteln mit je 25 cbcm Aether war kaum mehr als die Hälfte der Base der wässerigen Lösung entzogen. Das Alkaloid verhält sich also ähnlich wie Colchicin, dessen saure Lösung wir durch Behandeln mit Aether nie vollständig von dem Colchicin befreien konnten (Seite 70, Anm.); aus alkalischer Lösung wird jedoch Papaverin, zum Unterschiede von Colchicin, durch Aether

---

1) Man kann auch, wenn Anhaltspunkte für eine Kleesalzvergiftung vorliegen, in dem Rückstande von der Extraction der Objecte mit absolutem Alkohol (zur Aufnahme der freien und halb gebundenen Oxalsäure s. o.) oder in einem besonderen Theile derselben das Kali quantitativ bestimmen, hat dabei aber selbstverständlich eventuell auf den normalen Alkaligehalt der Objecte Rücksicht zu nehmen.

2) Es ist neuerdings (Archiv d. Pharm. Bd. 10, S. 172) behauptet worden, dass bei der „Zerstörung“ der Objecte mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat sich Oxalsäure bilde; schon aus diesem Grunde dürfte, entgegen der Annahme von Ieserich (S. 153, Anm.), kein Sachverständiger der Untersuchung auf Oxalsäure die Behandlung der Massen mit jenen Agentien vorangehen lassen.

leicht aufgenommen. — Papaverin wird demnach zum Theil bereits in die ätherische Ausschüttelung aus der weinsauren Lösung der Objecte (P) eingehen und in dem Verdunstungsrückstande jener, eventuell neben Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin und Cantharidin (S. 107 und S. 121), enthalten sein.

Zu Seite 63, Anm. 1.

Nachdem das chromsaure Strychnin unter öfterem Umrühren im Exsiccator nunmehr ungefähr neun Monate gestanden hat, ist es fast völlig grüngrau geworden und giebt mit Schwefelsäure kaum noch eine deutliche Reaction. Das Ferridcyanstrychnin hingegen, welches zwei Jahre in einem offenen Gefässe aufbewahrt wurde, liefert die Reaction nach wie vor ganz ausgezeichnet.

Zu Seite 86.

J. Guareschi und A. Mosso erhielten aus frischer Gehirnsubstanz und auch aus frischem Muskelfleisch durch Extraction mit Alkohol unter Zusatz von Weinsäure Ptomaine; weit grössere Mengen derselben resultirten, wenn sie mit schwefelsäurehaltigem Weingeist auszogen. Sie sprechen sich auf Grund dieser Thatsache gegen die Dragendorff'sche Methode des Ausziehens der Objecte mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bei Untersuchungen auf Alkaloide aus und empfehlen, wie auch in diesem kleinen Werke geschehen, die Extraction unter Zusatz von Weinsäure. Wenn man nicht mehr Weinsäure anwendet, als zum Ansäuern gerade erforderlich ist, die Extraction bei mässiger Temperatur vornimmt und bei gelinder Wärme, noch besser im Vacuo, die Lösung verdunstet, so sollen aus frischem Muskelfleisch keine Ptomaine resultiren (vgl. Journal f. prakt. Chem. (N. F.) Bd. 27, S. 432 u. Bd. 28, S. 504).

Zu Seite 109.

Das Mercurialin ist nicht mit Trimethylamin, sondern mit Monomethylamin, $CH_3 . NH_2$, identisch.

Zu Seite 123.

Am Schlusse der Besprechung der Reinigung des Colchicins nach Dannenberg, und nachdem ich nochmals auf das von demselben nachgewiesene Vorkommen eines sich gegen concentrirte Salpetersäure ähnlich wie Colchicin verhaltenden alkaloidischen Stoffes im Biere aufmerksam gemacht hatte, wurde gesagt, dass das nach dem erörterten Verfahren gereinigte „Alkaloid“ die für Colchicin charakteristischen Reactionen nicht mehr liefere. — Es wäre präciser gewesen, wenn statt „Alkaloid“ — „Alkaloid aus Bier“ gesetzt wäre.

Da nach den Dannenberg'schen Versuchen Chloroform ein weit energischeres Lösungsmittel für Colchicin ist, als Aether, und da es

auch der weinsauren Lösung nicht so viel fremdartige Stoffe (S. 106) entzieht, als dieser, so empfiehlt es sich, wenn sichere Anzeichen für die Gegenwart des Alkaloids in dem Verdunstungsrückstande aus P vorliegen, also dieser die allgemeinen Alkaloidreactionen deutlich giebt, dagegen die Reaction mit Salpetersäure nicht charakteristisch liefert, den etwa noch in der weinsauren Lösung enthaltenen Rest des Alkaloids mit Chloroform auszuschütteln und auch den etwa noch vorhandenen Rest von Colchicin aus der ätherischen Ausschüttelung, nach der Auflösung in Wasser, in Chloroform aufzunehmen. Wenn nun aber auch der Verdunstungsrückstand dieser Chloroformausschüttelungen die Salpetersäurereaction ganz rein giebt, so versäume man dennoch nicht, mit demselben die auf S. 122 und 123 angegebene Reinigung mit Gerbstoff u. s. w. vorzunehmen, um dem Einwand auf Bieralkaloid zu begegnen.

Zu Seite 148, Anm.

Die Arsenprobe der neueren deutschen Pharmacopöe, auf welche, beiläufig erwähnt, zuerst von Gutzeit (Pharm. Zeitschr. 1879, S. 263) aufmerksam gemacht wurde, und ihren Werth für Nachweisung minimalster Mengen von Arsen in Salzsäure u. s. w. anlangend, bemerke ich noch, dass neuerdings von Schlickum wieder geleugnet wird, dass Kohlenwasserstoffe, ähnlich wie Arsenwasserstoff, auf das mit der Silbersalzlösung befeuchtete Papier einwirken (vergl. Pharm. Zeitschr. 1884, Nr. 13); dagegen soll Siliciumwasserstoff Silberlösung reduciren (vergl. G. Buchner, Chem. Zeitung 1884, S. 37). Da sich dieses Gas bei einem Gehalte des Zinks an Silicium entwickeln kann, und eine solche Verunreinigung des Metalles recht wohl denkbar ist, so scheint mir dadurch die Möglichkeit einer weiteren Trübung der Probe gegeben zu sein.

Zu Seite 152, Anm.

Unter dem Einfluss von mikroskopischen Pilzen, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des durch solche Gebilde erzeugten nascirenden Wasserstoff, kann sich aus arseniger Säure Arsenwasserstoff bilden, und auf diese Weise entsteht diese Verbindung wohl auch in arsenhaltigen Tapeten. Diese Thatsache, die neuerdings von Bischoff (Repert. f. analyt. Chem. 1883, S. 310) wieder beobachtet worden ist, dürfte für die Beantwortung der Frage, ob und wie Arsen allmälig aus Leichnamen verschwinden könne, nicht ohne Bedeutung sein. Dass unter geeigneten Bedingungen, durch Mikroorganismen, auch antimon- und schwefelhaltige Verbindungen unter Bildung von Antimon- resp. Schwefelwasserstoff reducirt werden können, möge hier ebenfalls erwähnt werden.

Zu Seite 155.

Was die Vertheilung des Arsens im Körper nach geschehener Einverleibung anbelangt, so verdient wohl noch hervorgehoben zu werden, dass nach neueren Untersuchungen nicht nur in Leber und Nieren, sondern auch im Gehirn, bei langsamen wie bei acuten Vergiftungen, eine Anhäufung des Giftes stattfindet. Auf diese Organe hat also eventuell der Experte auch sein Augenmerk zu richten. Sehr interessante Beiträge zur Frage nach der Vertheilung der Gifte im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen hat Bischoff vor kurzer Zeit geliefert (vergl. dessen schon im Cap. „Untersuchung auf Oxalsäure" erwähnte Abhandlung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellsch. Bd. 16, S. 1337), welche die einschlägigen Erfahrungen des genannten Chemikers in Betreff der Carbolsäure, der Oxalsäure, der Blausäure, des Cyankaliums und des ätherischen Bittermandelöls enthält.

Zu Seite 157, Anm. 2.

Die Abhandlung von Myers: „Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffs" befindet sich nicht Bd. 150, sondern Bd. 159 der Annalen der Chemie und Pharmacie, auf S. 127.

Zu Seite 158, Anm.

Wenn es wahr ist, was Lenz (Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 17, S. 209) behauptet, dass in mässig erwärmter Salzsäure beim Einleiten eines arsenwasserstoffhaltigen Schwefelwasserstoffs, welcher Luft enthält, arsenhaltige Niederschläge entstehen, so giebt dieses einen weiteren Grund für die Unerlässlichkeit der Verwendung arsenfreier Materialien zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen ab.

Zu Seite 170, Anm.

Dass die Desarsenirung einer minimale Mengen von Arsen enthaltenden, im übrigen aber reinen Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nach Zusatz von Eisenchlorid wirklich auf physikalische Vorgänge zurückzuführen ist, wie ich vermuthet habe, halte ich nunmehr dadurch für bewiesen, dass, wie Eisenchlorid, auch Chromsäuresalze, Quecksilbersalze, Cadmiumsalze, Kupfersalze u. a. m. wirken; ja selbst wenn man der durch Schwefelwasserstoff allein nicht von Arsen zu befreienden Säure einige Milligramme arsenige Säure hinzufügt und dann sorgfältig mit dem Gase behandelt, gelingt es, die Säure von Arsen zu befreien!! Heisst das nicht den Teufel durch Beelzebub austreiben? — — — Die von Kahlbaum bezogene Säure scheint mir übrigens absolut frei von Arsen zu sein: denn selbst in dem Ver-

dunstungsrückstande von sechs Litern des Präparates konnte mittelst des Marsh'schen Apparates kein Arsen nachgewiesen werden. Weiter gehende Ansprüche an Reinheit dürften schwerlich jemals in praxi an die Säure herantreten. — — — Da den oben beregten neueren Erfahrungen gegenüber minimalste Mengen von Arsen aus einer im übrigen reinen Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, so lassen sich diese begreiflich auch nicht, wie Fresenius angenommen hat (S. 149, Anm.), durch Schwefelwasserstoff erkennen.

Zu Seite 171, Anm.

Ein für gerichtlich-chemische Untersuchungen durchaus brauchbares Zink (40 g desselben liessen mittelst des Marsh'schen Apparates weder Arsen noch Antimon erkennen) habe ich neuerdings auch von Dr. Trommsdorf in Erfurt erhalten. Das Kilogramm dieses Präparates kostete nur 7 Mark.

Zu Seite 222.

Wie bei der Untersuchung auf Alkohol ist bei der auf Carbolsäure der Geruch der Objecte zu berücksichtigen. Carbolsäure riecht bekanntlich eigenthümlich penetrant und wird sich wohl meistens schon dadurch zu erkennen geben.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.



Fig. 1.

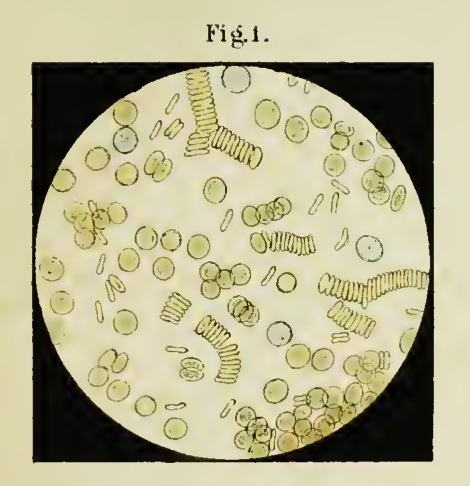


Fig. 2.

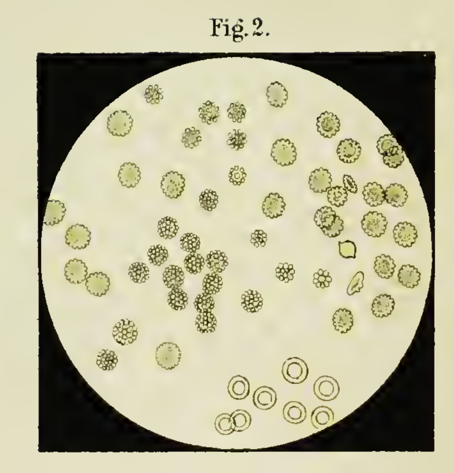


Fig. 3.

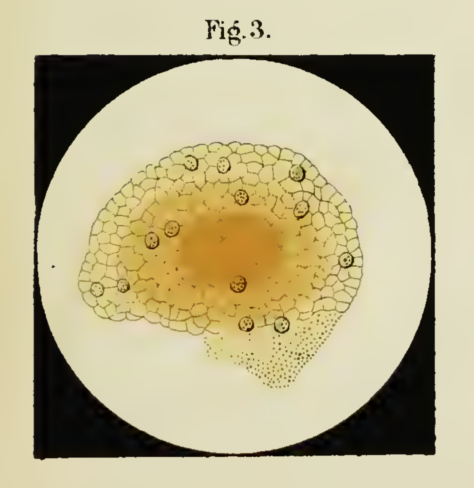
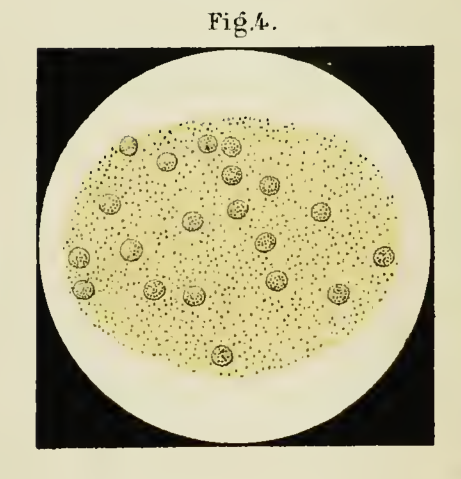


Fig. 4.



Lith. Anst. Julius Klinkhardt Leipzig.





